

РОЗДІЛ X

ВЧЕННЯ ПРО ШВИДКОСТІ ХЕМІЧНИХ РЕАКЦІЙ І ПРО ХЕМІЧНУ РІВНОВАГУ

§ 72. Швидкість реакції. Всяка хемічна реакція відбувається протягом певного часу. Цей час для різних реакцій неоднаковий; він може бути різний і для однієї й тієї самої реакції, якщо її проводити в різних умовах.

Приклади з вивчених реакцій:

- 1) вибух суміші водню й кисню, фтору й водню або хлору й водню відбувається майже мить;
- 2) реакції горіння сірки, магнію, вугля йдуть уже повільніше;
- 3) реакція іржавіння заліза в сухому повітрі йде дуже повільно, у вологому повітрі — швидше, а при підвищеній температурі — ще швидше.

Зрозуміло, що в хемії звертають увагу на швидкості ходу хемічних процесів.

Швидкість реакції визначають відношенням кількості одержаного при ній продукту до часу, що минув від початку реакції.

Про найголовніші умови, які впливають на швидкість хемічних реакцій, було коротко згадано ще в першому розділі. Тут про них буде сказано докладніше.

1. Фізичний стан реагуючих речовин між собою:

а) Якщо речовини можуть змішатись одна з одною тісно і рівномірно, наприклад, коли реагують між собою гази або рідкі розчини, які можуть змішуватись один з одним, то молекули часто стикаються між собою і через те реакція може відбуватись порівняно швидко.

б) Якщо ж частинки не цілком змішані і стикаються тільки на поверхнях розділу, тобто в порівняно малій кількості точок, то реакція відбуватиметься повільніше, ніж тоді, коли вона відбувається в гомогенному (однорідному) середовищі. Як приклад, можна вказати на вже згадану реакцію між сулемою H_2Cl_2 та калій-йодидом KI : коли ці речовини взяти у вигляді порошків, то реакція між ними йде дуже повільно; коли ж узяти їх водні розчини, то реакція відбувається майже мить.

Раніш було вказано, що подрібнення твердих речовин, збільшуючи кількість точок стикування, звичайно прискорює реакцію.

2. Підвищення температури прискорює реакції: здебільшого підвищення температури на 10° прискорює реакції вдвоє. Зрозуміло, що при зниженні температури швидкість реакції також

швидко спадає. Тому і в лабораторіях і в заводській практиці звертають велику увагу на температурні умови реакцій; для прискорення багатьох хімічних реакцій проводять принагрівання.

3. На швидкості реакції впливають каталізатори, цебто речовини, які є в реакційній суміші у відносно невеликій кількості й лишаються, коли реакція закінчиться, незмінними. Каталізатори бувають позитивні, тобто такі, які прискорюють процес, і негативні, тобто такі, що сповільнюють процес. Каталізатор може прискорити реакцію, яка відбувається і без нього, але він нездатний викликати реакцію.

Каталізатори мають дуже широке технічне застосування, бо багато технічно важливих реакцій без каталізаторів відбувається остільки повільно, що їх не можна було б використати з економічного погляду.

Відрізняють каталізи: гомогенний, коли каталізатор утворює з реагуючими речовинами однорідну (інакше — гомогенну) систему (наприклад розчин), і гетерогенний, коли каталізатор і речовини каталізованого процесу утворюють неоднорідну (гетерогенну) систему.

За приклад каталізу може бути каталітичне діяння води: численні речовини (наприклад фосфор і кисень, залізо і сірка та ін.) в цілком сухому вигляді майже не реагують, цебто швидкість їх реагування дуже близька до нуля; але треба тільки ввести сліди води, відразу починає йти реакція і часто дуже швидко. За другим прикладом каталізу може бути прискорення реакції розкладу бертолетової солі манганіV-оксидом.

Приклади гетерогенного каталізу в техніці: добування сульфатангідриду з SO_2 та O_2 (див. у розділі XII) в присутності платини, добування амоніаку з N_2 та H_2 за Габером (буде сказано в розділі XIII) у присутності сполук заліза в суміші з іншими речовинами; висихання лляної олії в присутності оксидів свинцю (сикативи); гідрогенізація (прилучення водню) рослинних олій у присутності дуже подрібненого нікелю та ін.

Загальної теорії, що пояснює каталіз, немає, і різні процеси мають різне пояснення.

В деяких процесах каталізатор утворює тимчасову нестійку сполуку з однією із реагуючих речовин, а потім знову виділяється в початковому стані (див. при сульфатній кислоті). В багатьох реакціях каталізатор адсорбує реагуючі речовини на своїй поверхні.

Під адсорбцією ми розуміємо явище, яке полягає в тому, що одна речовина скупчується на поверхні другої. При адсорбції на поверхні каталізатора реагуючі речовини тісно стикаються, а це, як ми вже знаємо, до певної міри позначається на швидкості реакції.

Крім того, в реагуючих молекулах, якщо вони стикаються з каталізатором (при гетерогенному каталізаторі), можуть відбуватись зміни, в наслідок яких вони стають більш реакційноздатні.

Як каталізатори застосовують: відновлені метали (наприклад Al, Mn, Fe, Cu, Pt, Pd, Os та ін.), металоїди (наприклад S, P, Cl,

Вг, J), оксиди (наприклад Al_2O_3 , V_2O_5), мінеральні кислоти, луги, солі та інші сполуки.

Останнім часом почали користуватись мішаними каталізаторами, бо помітили, що два або кілька каталізаторів, діючи одночасно, часто дають ефект у прискоренні процесу, який переважає суму ефектів тих самих каталізаторів, але взятих окремо.

Негативні каталізатори сповільнюють хід реакції, або практично припиняють її, і в такому разі вони являють собою каталітичні отрути. Наприклад, вуглець II-оксид, арсен, ціанідна кислота позбавляють платину і деякі інші каталізатори їхнього каталітичного діяння.

Діяння отрут найчастіше полягає в тому, що їх адсорбує на своїй поверхні каталізатор, а від того меншає його каталітичне діяння.

В деяких випадках каталізаторами служать речовини, які утворюються при самій реакції; в такому разі говорять про автокаталіз.

Усі подробиці про каталітичні реакції звичайно викладаються в курсах фізичної хемії, до якої ми й відсилаємо читачів, які цим цікавляться. Зазначимо тільки, що каталіз є одно з найважливіших наукових і технічних сучасних зав'язань.

4. Швидкість ходу хемічних реакцій залежить від концентрації молекул, що діють одна на одну, цебто від кількості їх в одиниці об'єму. Число граммолекул, що міститься в одному літрі, зветься діючою масою. Якщо взяти для прикладу реакцію між газами з їх молекулами, які безупинно рухаються, і взяти на увагу те, що для реакції треба, щоб ці молекули зіткнулись між собою, то легко зрозуміти вплив концентрації молекул: чим більше їх буде в даному об'ємі, тим частіше вони стикатимуться, тим швидше йтиме реакція. Вплив концентрації молекул на швидкість хемічного процесу легко констатувати, пригадавши, наприклад (з розділу про кисень), наскільки швидше згоряє свічка, скіпка, сірка, магній та ін. у чистому кисні, ніж у повітрі (тут кисню 21%).

Досліди показали, що швидкість реакції прямо пропорціональна концентраціям (числові граммолекул в одиниці об'єму) речовин, які діють одна на одну; вона пропорціональна добуткові з цих концентрацій. Цей закон має назву закону діючих мас (або закону молекулярних концентрацій).

Математично цей закон можна виразити так. Нехай реагують речовини A та B ; позначимо їх молекулярну концентрацію тими самими літерами, але взявши їх у прямі дужки (так прийнято позначати концентрації), цебто $[A]$ та $[B]$; швидкість позначимо літерою v ; тоді за наведеним законом матимемо:

$$v = K \cdot [A] \cdot [B],$$

де K — сталие число для даної реакції при даних умовах. K зветься коефіцієнтом пропорціональності; він різний для різних реакцій.

З наведеного рівняння легко розв'язати питання про те, чи лишається швидкість даної реакції однаковою від початку до кінця. П. Звичайне ні: в міру того, як молекули реагують, їх число у взя-

тому об'ємі (концентрація) меншає, а, значить, меншає і добуток $K [A] \cdot [B]$; зменшується, виходить, і швидкість реакції; в самому початку реакції швидкість її найбільша, в дальші моменти часу вона дедалі меншає.

§ 73. Оборотні і необоротні реакції. З'ясована залежність швидкості реакції від концентрації допоможе з'ясувати і таке дуже важливе явище в хемічних процесах.

Якщо при будьякій реакції вся взята для реакції речовина без залишку перейшла в нову речовину, то кажуть, що реакція дійшла до кінця. Наприклад, запалений магній у повітрі або в кисні згоряє весь, утворюючи магній-оксид; або бертолетова сіль, якщо її нагрівати, цілком розкладається на калій-хлорид та кисень. Такі реакції, що відбуваються до кінця, звуться реакціями *необоротними*.

Спроба показала, що *необоротні реакції бувають лише тоді, коли один із продуктів реакції виходить із сфери реакції або у вигляді газу, або у вигляді осаду.*

Якщо ж утворені продукти реакції не виходять із її сфери, то такі реакції до кінця не доходять, а «зупиняються» раніше, ніж витратиться вся кількість речовин. За приклад таких реакцій може бути розглянута в розділі галогеноводнів реакція між NaCl та H_2SO_4 , якщо її проводити в інших, ніж було вказано, умовах, а саме в розчині. Такі реакції, як то кажуть, ідуть тільки до певної границі. Під границею реакції розуміють відношення кількості утвореного продукту до тієї його кількості, що утворилася б, коли б реакція дійшла до кінця. Так, якщо кажуть, що границя реакції є 75%, то це означає, що утворилось тільки 75% тієї кількості, яка б утворилася, коли б уся взята кількість речовин прореагувала.

Щоб з'ясувати причину цього явища, розгляньмо докладніше реакцію між NaCl та H_2SO_4 .

Ця реакція, як було з'ясовано, при умові, що взято було тверду кухонну сіль та концентровану сульфатну кислоту, відбувається за рівнянням:



Тим часом відомо, що продукти реакції NaHSO_4 та HCl , якщо вони не відокремлюються один від одного, теж можуть реагувати між собою за рівнянням:

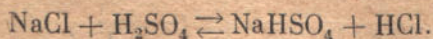


Така реакція відбувається, коли взяти водень-хлорид у водному розчині (у вигляді концентрованої хлоридної кислоти) та насичений розчин NaHSO_4 . В цих умовах обидві взяті речовини, близько стикаючись одна з одною, і будуть реагувати, а продукт реакції NaCl , як речовина, що важко розчиняється в концентрованому розчині хлоридної кислоти, випадатиме кристалічним осадом і, значить, виходитиме геть із сфери реакції.

Друга реакція протилежна першій: якщо при першій реакції NaCl та H_2SO_4 , вступаючи в реакцію, витрачаються, то при другій реакції вони знов утворюються.

Обидві реакції — пряма і обернена — відбуваються безперервно.

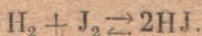
Такі процеси, що йдуть при одній і тій самій температурі як у той, так і в другий бік, звуться оборотними; їх виражають звичайними хемічними рівняннями, тільки в цих рівняннях, замість знака рівності, ставлять дві стрілки, спрямовані в різні сторони. Отже, розглянуту реакцію треба виразити так:



Стрілки вказують лише на подвійний, один одному протилежний, напрям процесів, які відбуваються одночасно.

§ 74. Хемічна рівновага. Підійдемо тепер до глибшого розуміння оборотних процесів.

З цією метою розглянемо реакцію між йодом та воднем. З розділу «галогени» нам відомо, що йод реагує з воднем, утворюючи водень-йодид HI . Реакція ця, однак, не йде до кінця, бо утворений водень-йодид дисоціює. Тому процес зображують так:



Звернім увагу на швидкість прямої і оберненої реакції. Якщо змішати йод з воднем, то деяка частка взятих речовин буде реагувати. В перший момент швидкість утворення водень-йодиду тут найбільша за вес час відбування процесу, бо концентрації йоду та водню в цей момент будуть найбільші. Далі в міру того, як витрачатиметься водень та йод, їх концентрації будуть безперервно зменшуватись, а, значить, безперервно буде зменшуватись і швидкість утворення HI .

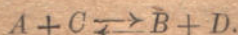
Швидкість оберненої реакції (дисоціації HI) змінюється навпаки: вона весь час зростає в міру того, як утворюються дедалі все нові кількості HI , інакше кажучи, в міру того, як зростає його концентрація.

При таких умовах, кінець-кінцем, повинен настати такий момент, коли швидкості прямої й оберненої реакцій зрівняються: скільки за одиницю часу утворюється молекул HI , стільки ж їх і розпадається.

Ясно, що з цього моменту кількості H_2 , I_2 , HI — вже не змінюватимуться, хоч перетворення в ту і другу сторону весь час ідуть безупинно.

Такий стан оборотного процесу зветься хемічною рівновагою. Як видно з вищесказаного, це стан рухомий, динамічний, а не стан спокою, і настає він у той момент, коли швидкості прямого й оберненого процесів стають рівні одна одній (прямого — через зменшення швидкості, а оберненого — через збільшення швидкості). В таких процесах, як видно, відбуваються розклад і утворення нових молекул.

Нехай ми маємо оборотний процес, зображений схематично так:



Якщо для будь якого моменту реакції позначити літерою a концентрацію (число молекул в одиниці об'єму) речовини A , літерою c — концентрацію C , літерою b — концентрацію B і літерою d — концентрацію D , то швидкість (v_1) прямого процесу (зліва направо) буде виражено так:

$$v_1 = K_1 \cdot a \cdot c,$$

а швидкість v_2 оберненого процесу (справа наліво) буде виражено так:

$$v_2 = K_2 \cdot b \cdot d,$$

де K_1 та K_2 — коефіцієнти пропорційності.

В момент рухомої рівноваги v_1 дорівнюватиме v_2 , а, значить, і

$$K_1 \cdot a \cdot c = K_2 \cdot b \cdot d.$$

Поділивши обидві частини рівняння спершу на $b \cdot d$, а потім на K_1 , одержимо:

$$\frac{a \cdot c}{b \cdot d} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Замінивши постійне відношення $\frac{K_2}{K_1}$ на літеру K , матимемо короткий математичний вираз стану рухомої рівноваги:

$$\frac{a \cdot c}{b \cdot d} = K.$$

K зветься константою (сталого) рівноваги.

Перекажімо останнє рівняння словами: в моменту, як настане рухома рівновага, відношення добутку концентрацій взятих речовин до добутку концентрацій речовин, що утворюються при цьому, завжди є сталим.

Тепер погляньмо, як же така рівноважна система реагує на зміну концентрації.

Якщо, наприклад, збільшити концентрацію a речовини A , то від цього збільшиться чисельник дроби $\frac{a \cdot c}{b \cdot d}$, і значення цього дроби стане більше за константу K . Отже, збільшення концентрації порушує рівновагу. Щоб рівновага знову могла установитись, треба, щоб указане відношення набуло попереднього значення. Для цього чисельник повинен зменшитись, а знаменник — збільшитись. Іншими словами, нова кількість A повинна прореагувати з C , від чого концентрація B і D збільшиться. Зрозуміло, що збільшення концентрації одержаних речовин (b та d) зумовить обернений процес.

Взагалі збільшення концентрації однієї або кількох речовин, що стоять по один бік знаку оборотності, тягне за собою процес, який зменшує їх концентрацію. Їх коштом збільшується концентрація речовин, що стоять по другий бік знака оборотності. Всі ці зміни концентрацій відбуватимуться до того, поки настане стан рівноваги, поки встановиться константа рівноваги K .

Отже, система сама послаблює діяння на неї; на збільшення тих або інших концентрацій вона відповідає їх зменшенням, а на зменшення — їх збільшенням.

Вплив температури. Щоб з'ясувати, як впливають на систему, що є в рівновазі, зміни температури, розглянемо знов оборотний процес:



Із сказаного вище ясно, що ми дійдемо того ж самого стану рівноваги однаково, чи візьмемо до реакції водень та йод, чи будемо виходити з водень-йодиду. Треба тільки, щоб реакційна суміш в обох випадках мала одну й ту саму температуру, бо стан рівноваги (цебто склад суміші в момент рівноваги) змінюється разом із температурою.

Це видно з таких даних: при 180° дисоціація стає помітною; нижче від цієї температури реакційна суміш має в собі водень та йод у такій невеликій кількості, що їх не можна виявити; при 290° розпадається вже 6,2% водень-йодиду, а при 1000° — 29%.

Тим то ми можемо сказати, що в міру збільшення температури рівновага зміщується так, що збільшується розпад HJ.

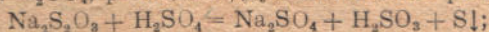
Але при дисоціації HJ вбирається тепло (близько 400 ккал на кожен граммолекулу); така сама кількість тепла виділяється при утворенні водень-йодиду з йоду та водню.

Отже, система, що є в рівновазі, на підвищення температури (на нагрівання) відповідає посиленням процесу, який відбувається з вбиранням тепла (охолодженням); справедливе і обернене твердження — на охолодження система відповідає процесом, який відбувається з виділенням тепла. Ті зміни рівноважної системи, що настають при зміні концентрації (див. вище), і зараз відзначені зміни залежно від змін температури можна в загальній формі виразити так: у замкненій системі при зміні зовнішніх умов відбуваються процеси, які послаблюють діяння на систему так, що рухом рівновага зсувається в напрямі процесу, який послаблює це діяння. Цей закон вперше сформулював у 1881 р. Ле-Шательє.

Практичні заняття

А. Закон діючих мас

Спроба 79. До розчину тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) додати кілька краплин слабкої H_2SO_4 ; реакція відбуватиметься за рівнянням:



свірка, що при цьому виділяється, каламутить рідину.

Спроба 80. Налити в три пробірки по 10 см^3 (точно відміряти шпателькою або бюреткою) слабкої H_2SO_4 ; у три інші широкі пробірки, або ще краще, в три вузькі стаканчики налити випробуваного в першій пробірі тіосульфату: в першій стаканчик — 30 см^3 розчину тіосульфату, який є в лабораторії, в другий — 20 см^3 такого самого розчину тіосульфату і додати туди ж 10 см^3 води і в третій — 10 см^3 розчину тіосульфату та 20 см^3 води.

По черзі в кожний стаканчик з тіосульфатом додати по 10 см^3 відміряної сульфатної кислоти.

За годинником відзначити час, потрібний на хід реакції з моменту додавання H_2SO_4 до моменту, коли з'явиться перша каламуть (від осадженої сірки).

На підставі закону діючих мас (концентрація $Na_2S_2O_3$ в усіх трьох стаканчиках різна) пояснити, чому потрібний був неоднаковий час на відбування тієї самої реакції в цих трьох спробах.

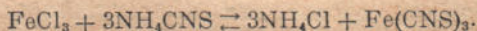
Спроба 81. Вплив температури на швидкість реакції. Налити в дві пробірки по 10 см^3 слабкої H_2SO_4 і в два стаканчики по 10 см^3 розчину тіосульфату, при чому одну пробірку та один стаканчик залишити при температурі лабораторії, а другу пробірку з H_2SO_4 та стаканчик з тіосульфатом нагріти на 10° вище температури лабораторії. (Це можна зробити так: пробірку з H_2SO_4 та стаканчик з тіосульфатом поставити в стакан з водою і воду нагрівати, вимірюючи температуру термометром, зануреним у воду).

Після цього, тримаючи годинник у руках, змішати холодну H_2SO_4 з холодним тіосульфатом і зазначити, скільки часу пройшло з того моменту, як улили H_2SO_4 в тіосульфат, до моменту, коли з'явилась перша каламуть; потім те саме зробити з підігрітими H_2SO_4 та тіосульфатом. Порівняти між собою часи і зробити висновок про вплив температури на швидкість реакції.

Для перевірки можна зробити третю спробу, взявши таку саму кількість H_2SO_4 та тіосульфату, але нагрівши їх на 20 або на 30° понад кімнатну температуру, і визначити час, потрібний для ходу реакції.

Б. Хемічна рівновага

Спроба 82. Налити $\frac{1}{4}$ пробірки водного розчину залізо(III)-хлориду ($FeCl_3$) і до нього додати такий самий об'єм водного розчину амоній-роданіду; відбудеться така реакція:



Сіль $Fe(CNS)_3$ забарвлена в криваво-червоний колір і розчинна у воді; через те вся рідина буде забарвлена в криваво-червоний колір.

У воді розчинні й інші три речовини і жодна з них не виходить із сфери реакції; через те ця реакція не відбувається до кінця, вона є оборотна, і в ній, кінець-кінцем, встановлюється рівновага між вихідними речовинами та речовинами, які знов утворились.

Змінюючи концентрації реагентів, можна рівновагу зсувати або в бік збільшення кількості $Fe(CNS)_3$ (забарвлення буде густіше) або в бік зменшення його (забарвлення буде світліше).

Спроба 83. Приготувати розведені розчини $FeCl_3$ (близько 2 г на 1 л) та NH_4CNS (близько 3,5 г на 1 л); взяти їх по 10 см^3 і злити в один стаканчик. Одержану суміш розлити в 4 пробірки: одну з цих пробірок залишити для порівняння, в другу пробірку додати 2—3 краплини розчину $FeCl_3$, в третю пробірку додати 2—3 краплини розчину NH_4CNS і в четверту пробірку — кілька кристалів NH_4Cl . Рідину в пробірках треба злегка збовтати.

Порівняти інтенсивність забарвлення вмісту другої, третьої та четвертої пробірок з забарвленням першої пробірки і визначити за цим забарвленням, у якій пробірці та в якому напрямі зсунулась рівновага.

Контрольні запитання

1. Що зветься швидкістю хемічної реакції?
2. Які фактори викликають зміну швидкості реакцій?
3. При яких умовах реакція може відбуватися до кінця? Наведіть приклади.
4. Чи оборотна реакція діяння Zn на H_2SO_4 ?
5. В якій момент ходу оборотної реакції настане хемічна рівновага?

6. Чи однакові за вагою кількості речовин, що стоять по цей і по той бік знаку оборотності?

7. Як можна змусити процес іти переважно в прямому напрямі, або інакше, чи можна загальмувати обернений процес?

Додаткова література

1. Відповідні розділи в підручниках фізичної хемії: Бродського, Ейкена або Еггерта.
 2. Джиблинг, Катализ и его применение в технике.
 3. Ян, Термохимия.
-

РОЗДІЛ XI

РОЗЧИНИ

У розділі III дано початкові відомості про розчини. У цьому ж розділі розглянемо питання про те, що діється з складною речовиною, коли вона розчиняється у воді або в іншому нейтральному розчиннику.

Раніш ніж з'ясувати, в чому полягає процес розчинення, треба пригадати, що розчини складних речовин відрізняються один від одного здатністю проводити електричний струм: одні з них, наприклад розчини цукру, гліцерину та інших так званих *неелектролітів*, струму не проводять; розчини ж інших речовин, наприклад розчини кислот, лугів, солей, що звуться *електролітами*, проводять струм.

Досліди, як побачимо далі, показали, що процес розчинення цих двох груп речовин іде не зовсім однаково; через те й треба розглянути його окремо попереду для неелектролітів, а потім для електролітів.

§ 75. Розчини неелектролітів. Якщо випустити газ у посудину, з якої викачано повітря, то, як відомо, він швидко пошириться по всьому об'єму посудини й розподілиться тут рівномірно. Якщо газ випустити в посудину, що має в собі будьякий інший газ, то знов таки випущений газ пройде (продифундує) в перший газ і розподілиться в ньому теж рівномірно. Поширюючись у даному об'ємі, газові частинки, звичайно, тиснуть на всяку перепону (газовий тиск).

Якщо взяти тверду речовину, наприклад грудку цукру, і покласти її в чисту воду, то цукор теж буде розподілятися (розчиняється) між частинками води, дифундуючи в неї, і, кінець-кінцем, розподілиться в ній рівномірно.

Грудка цукру складається з численних частинок, зчеплених між собою силою притягання. Щоб продифундувати у воду й розподілитися у ній рівномірно, частинки цукру повинні відійти одна від одної і рухатися між частинками води. Що частинки цукру відходять одна від одної, видно вже з того, що об'єм взятої грудки при розчиненні поступово меншає і, коли вона цілком розчиниться, взятої твердої грудки більш не буде видно; окремих же частинок цукру не видно через їх малі розміри. З того факту, що разом із розчиненням цукру вода в склянці стає дедалі солодша, впливає, що частинки цукру справді розподіляються між молекулами води.

Частинки цукру, розчиняючись, хоч і повільно, але неухильно дифундують між молекулами води.

Якщо частинки цукру рухаються поміж молекулами води, то зрозуміло, що вони, як і частинки газу, теж тиснуть на всяку перепону.

Спостерігати та вивчати цей тиск зручно на так званих півпроникних плівках. Під цією назвою розуміють такі плівки, крізь які одні речовини проходять, а інші не проходять.

Наприклад, якщо взяти плівку з бичачого пухиря або з пергаменту, з'яє колодію і т. ін., то крізь них молекули води можуть швидше проходити, ніж молекули цукру. Для точніших спроб готують плівки із сполуки, яка утворюється при реакції між жовтою кров'яною сіллю $K_4Fe(CN)_6$ та мідним купоросом $CuSO_4 + 5H_2O$, утворюючи ці плівки в порах неглазурованого фарфору. Півпроникні плівки являють собою також стінки тваринних та рослинних клітин; звідси вивчення властивостей таких плівок має ще більше значення; воно потрібне для з'ясування процесів життєдіяльності клітин.

Якщо взяти посудину, дном якої буде півпроникна плівка, налити в неї розчину, наприклад, того ж таки цукру і занурити цю посудину в чисту воду, то вода буде вільно проходити крізь плівку, а частинки цукру, рухаючись, вдарятимуть об плівку, але крізь неї не прохедитимуть; з цієї причини еластична плівка вигнеться на зразок купола, а це й буде свідчити про те, що цукрові частинки тиснуть на плівку (рис. 48).

Така однібічна дифузія частинок у розчині зветься осмосом, а тиснення на плівку частинок, що не проходять крізь неї, зветься осмотичним тиском.

Вивчаючи величину осмотичного тиску в розчинах, відкрили суть процесу розчинення. Цим відкриттям наука зобов'язана роботам геніального голандського хеміка Вант-Гоффа.

Закон Вант-Гоффа. Вант-Гофф своїми роботами довів, що розчинена в даному об'ємі речовина виявляє такий самий осмотичний тиск, який вона мала б, коли б була в стані газу і займала об'єм, рівний об'ємові розчину, цебто за цим законом розчинення є процес переходу речовини в стан, аналогічний газоподібному станові. Тому те, що в газах зветься пружністю або газовим тиском, у розчинах являє собою осмотичний тиск.

Виходячи з аналогії між газовим та осмотичним тиском, легко можна зрозуміти, що ті закони, які характеризують поведінку газів, стосуються і розчинів.

Осмотичний тиск повинен бути обернено пропорціональний об'ємові, який займає розчинена речовина (аналогія з законом Бойля-Маріотта). Об'єм же нерозривно зв'язаний з концентрацією: чим більший об'єм, тим менша концентрація, і навпаки. Отже, між осмотичним тиском і концентрацією розчину повинен бути такий взаєм-



Рис. 48.

ний зв'язок: осмотичний тиск прямо пропорціональний концентрації розчиненої речовини.

Спроба показала, що цей закон цілком стосується до розчинів неелектролітів. Ось кілька експериментальних даних, що свідчать про вказану залежність величини осмотичного тиску від концентрації.

Осмотичний тиск у розчинах цукру при різних концентраціях
(Температура + 13,7°)

Концентрація цукру ($c = \frac{1}{V}$) в грамах	Осмотичний тиск (P в сантиметрах вод. ст.)	Добуток з тиску на об'єм ($P \cdot V$)
0,01	53,5	5,350
0,02	101,6	5,080
0,04	208,2	5,210
0,06	307,5	5,130
		} середнє 5,190

Залежність осмотичного тиску від температури за аналогією з законом Гей-Люссака можна виразити так: зміна осмотичного тиску в розчинах прямо пропорціональна зміні температури: тиск більшає на $\frac{1}{273}$ своєї величини при підвищенні температури на 1°. Як справді впливає на величину осмотичного тиску температура, це можна бачити з наведеної нижче таблиці.

Вплив температури на осмотичний тиск
1% розчин цукру

Температура t° в °C	Осмотичний тиск P в атмосферах	
	Знайдено	Обчислено за формулою $P = P_0 (1 + \alpha t)$
6,8	0,664	0,665
13,7	0,691	0,681
14,2	0,671	0,682
15,5	0,684	0,686
22	0,721	0,701
32	0,716	0,725
36	0,746	0,735

Висновок із сказаного вище очевидний, а саме, що до розчинів стосується й рівняння Клапейрона, яке об'єднує закони Бойля-Маріотта

та Гей-Люссака, цебто $PV = RT$, де P — тиск, V — об'єм, T — абсолютна температура та R — постійний множник¹.

Рівняння Клапейрона, як відомо, цілком точно вказує поведінку газів тільки при умові їх великого розрідження, тобто коли молекулярне притягання безмірно мале. Так само і до розчинів це рівняння цілком стосується тільки при малих концентраціях, тобто воно стосується до розведених розчинів. При великих же концентраціях між молекулами розчиненої речовини сили молекулярного притягання помітно зростають, і рівняння Клапейрона, яке не бере на увагу цього притягання, вже перестає виражати дійсний стан молекул розчиненої речовини. Крім того, в деяких випадках молекули розчинника притягують до себе молекули розчиненої речовини, утворюючи з ними сполуки, від чого кількість вільного розчинника зменшується, а значить, позірна концентрація розчиненої речовини збільшується, що спричиняється до ще більшого відхилення від рівняння Клапейрона.

З усього сказаного вище випливає, що до розведених розчинів повинен стосуватись закон, аналогічний законів Авогадро. І справді. Вант-Гофф установив для розведених розчинів неелектролітів, що еквімолекулярні розчини є розчинами ізотонічними, цебто еквімолекулярні (що мають однакове число молекул) кількості різних речовин, розчинені в рівних об'ємах розчинника, утворюють однакові осмотичні тиски.

Вант-Гофф з'ясував і цілковитий зв'язок між станом речовин у розчинах і властивістю розчинів замерзати при температурах, нижчих за температуру замерзання чистого розчинника, а також і властивістю розчинів кипіти при температурі вищій, ніж кипить чистий розчинник.

Легко впевнитись, що, наприклад, усяка природна вода (а вона містить у собі розчинені речовини) кипить при вищій температурі, ніж дистильована вода і замерзає нижче від 0° .

Рауль перший довів, що зниження температури замерзання розчинника прямо пропорціональне концентрації молекул розчиненої речовини, які має в собі розчинник, якщо розчинена речовина й розчинник хемічно не взаємодіють. Така сама пропорціональність є і між числом розчинених у даному об'ємі розчинника молекул та величиною підвищення температури кипіння розчину проти температури кипіння чистого розчинника. Звідси висновок: розчини, які мають в однакових об'ємах розчинника однакову кількість молекул будь-яких речовин (неелектролітів), мають однакове підвищення температури кипіння й однакове зниження температури замерзання.

Отже, граммолекулярне зниження температури замерзання для певного розчинника однакове й не залежить від природи розчиненої речовини (при умові, що ця речовина є неелектроліт); так само

¹ Тому що із збільшенням об'єму зменшується концентрація, то для осмотичного тиску рівняння Клапейрона матиме такий вигляд: $P = cRT$, де c — концентрація розчиненої речовини.

й молекулярне підвищення температури кипіння для певного розчинника однакове і не залежить від природи розчиненої речовини, якщо ця речовина є неелектроліт. Так, для води, якщо розчинити в 1000 г її одну граммолекулу першого-ліпшого неелектроліту, зниження температури замерзання завжди дорівнюватиме $1,86^{\circ}$ (кріоскопічна константа), а підвищення температури кипіння дорівнюватиме $0,52^{\circ}$ (ебуліоскопічна константа).

На підставі цих правильностей розроблено методи визначення молекулярних ваг; метод визначення молекулярних ваг із зниження температури замерзання зветься *кріоскопічним* (від грецького кріос — холод), а метод визначення молекулярних ваг з підвищення температури кипіння зветься *ебуліоскопічним* (від грецького слова ебуліон — кипіти). Методику таких визначень описано в підручниках з фізичної хемії.

§ 76. Розчини електролітів. На підставі закону Вант-Гоффа, що так просто пояснив стан у розчинах неелектролітів, однак, не можна зрозуміти стан розчинів електролітів, які являють собою кислоти, основи та солі.

Різниця між розчинами електролітів і розчинами неелектролітів такі:

1. Величина осмотичного тиску електролітів у розчинах завжди більша, ніж теоретично для них врахувана, якщо припустити, що вони в розчинах перебувають у стані, аналогічному газоподібному станові.

2. Температури замерзання розчинів електролітів нижчі, а температури кипіння вищі, ніж це слід було за теорією. Тому і визначувані молекулярні ваги їх менші від тих, які передбачає теорія.

3. Зазначені відхилення від правильностей у багатьох випадках тим більші, чим розчини електролітів слабші, цебто чим молекулярна концентрація менша, або інакше — чим більше взято розчинника.

Причину цих особливостей розчинів електролітів з'ясував шведський хемік Арреніус у 1887 р., запропонувавши свою теорію е л е к т р о л і т и ч н о ї д и с о ц і а ц і ї. Суть її зараз і буде викладена.

Треба пригадати, від чого залежить величина осмотичного тиску при даному об'ємі і при незмінній температурі: вона залежить від числа молекул, що їх має в собі даний об'єм, і йому пропорціональна; від цього ж числа залежить і величина зниження температури замерзання і величина підвищення температури кипіння розчинів. Отже, в розчинах електролітів, в яких осмотичний тиск збільшений, утворюється більше окремих частинок, ніж у розчинах неелектролітів. Якщо ж шукати причину збільшення числа частинок у властивостях молекул розчинених електролітів взаємно притягуватись і взаємно відштовхуватись, то це не може пояснити вказаного явища: притягання може викликати тільки зменшення числа окремих частинок, а відштовхування числа молекул не збільшує. Пояснення, очевидно, треба шукати в чомусь іншому.

Щоб з'ясувати самий процес збільшення числа частинок у розчинах кислот, основ та солей, Арреніус і звернув увагу на те, що всі ці сполуки є провідниками електричного струму.

§ 77. Закон Фарадея. Ще в першій половині XIX в. (в 1833 р.) англійський учений Фарадей показав, що електричний струм можуть проводити не тільки метали (провідники першого роду), але й розчини деяких складних хемічних сполук (кислоти, основи та солі); такі сполуки дістали назву електролітів. Процес проходження струму через розчини електролітів відбувається разом із розкладанням електролітів електричним струмом. Цей процес зветься електролізом.

Наприклад, якщо в посудину, наповнену водним розчином HCl, занурити два вугляні електроди, сполучені з полюсами електричної батареї, то на негативному електроді (на катоді) виділятиметься водень H_2 , а на позитивному (на аноді) — хлор Cl_2 .

Своїми дослідями Фарадей установив такі два закони.

Перший закон Фарадея: кількість речовин, що виділяються при електролізі на електродах, прямо пропорціональна кількості електрики, що пройшла при цьому. Наприклад, якщо через електроліт HCl пропустити кількість електрики, рівну 96 494 C (через C позначають кулон), то на катоді виділиться 1,008 г водню, а на аноді — 35,46 г хлору; якщо ж через той самий електроліт пропустити удвоє більшу кількість електрики ($96\,494 \times 2$ C), то водню і хлору виділиться на електродах удвоє більше.

Другий закон Фарадея: одна й та сама кількість електрики, пропущена через різні електроліти, виділяє на електродах кількості складових частин електролітів, які відносяться одна до одної, як їх хемічні еквіваленти. Наприклад, на кожні 96 494 C електрики виділяється з водних розчинів кислот по 1,008 г водню; з розчинів солей одновалентних Na, K, Ag по 23 г Na, або 39,10 г K, або 107,88 г Ag; з солей двовалентної міді — по 31,785 г Cu; з солей тривалентного алюмінію — по 8,99 г Al.

Усі ці кількості металів еквівалентні 1,008 г водню.

§ 78. Електролітична дисоціація. Закони Фарадея вказують на тісний зв'язок між кількістю електрики та хемічним еквівалентом, а значить, і валентністю. Але на цей зв'язок звернули увагу далеко пізніше. Поступово почало виявлятися, що при електролізі складові частини молекул електролітів, рухаючись до електродів, несуть на собі електричні заряди, і кожному еквівалентові всякого елементу властивий один і той самий заряд.

Ці складові частини електрично заряджені (ті, що йдуть на катод, заряджені позитивно, а ті, що йдуть на анод, заряджені негативно); тільки через те їх і притягують до себе електроди.

Заряджені частинки молекул, що рухаються до електродів, Фарадей назвав іонами (слово *іон* означає — *рухомий*): іони, що рухаються до катода, зветься катіонами, а іони, що рухаються до анода, зветься аніонами. Від атомів іони відрізняються тим, що іони мають надвишок або позитивних або негативних зарядів, тоді як в атомах число позитивних зарядів завжди дорівнює

числові негативних зарядів. У зв'язку з цією різницею і властивості іонів інші, ніж властивості атомів.

Отже, ці спроби яено говорили за те, що молекули в розчинах можуть розпадатись на іони.

Тепер треба було розв'язати питання, коли ж саме відбувається розпад молекул на іони: чи тоді, як проходить електричний струм, чи незалежно від нього?

Арреніус, на підставі своїх дослідів та дослідів Вант-Гоффа, прийшов до висновку, що для розкладу молекул електролітів на іони електричного струму не треба: розклад на іони відбувається без нього під час самого процесу розчинення. Таким чином *вода* (а також і деякі інші розчинники) має властивість розщепляти молекули розчинених у ній електролітів на іони і тим збільшувати число частинок у розчинах. Від цього збільшується й осмотичний тиск і знижується температура замерзання і підвищується температура кипіння. У цьому й полягає суть теорії електролітичної дисоціації.

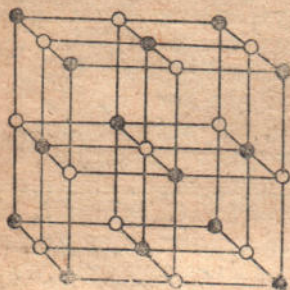


Рис. 49.

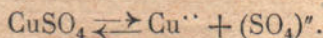
На рис. 49 показано розміщення іонів натрію (чорні кружки) та іонів хлору (білі кружки) в кристалах кухонної солі: кожний іон натрію оточують шість іонів хлору. Коли ці кристали розчиняються, то зв'язок між іонами слабшає, і іони відходять один від одного.

Роз'єднані іони, як протилежно заряджені, можуть, стикаючись у розчині, знову сполучатись. Утворені молекули NaCl під впливом розчинника можуть знову розпадатись на іони.

Таким чином встановлюється рівновага:



Іон Na^+ та іон Cl^- — іони *прості*. Можуть бути іони й *складні*; наприклад, у розчині мідьII-сульфату CuSO_4 є простий іон Cu^{2+} та складний $(\text{SO}_4)^{2-}$:



Іони існують *самостійно*, і кожний іон має свої характерні властивості, завжди однакові, хоч з якої б сполуки він утворився; за цими властивостями можна судити про присутність даного іона.

Приклади. 1. Всі *кислоти*, дисоціюючи, обов'язково дають катіон H^+ ; саме його присутність пояснюють кислий смак розчинів кислот, зміну забарвлення лакмусу в червоний колір та інші сільні властивості кислот. Коли через розчин проходить електричний струм, то H^+ іде до катода: тут його іони розряджуються і, сполучаючись попарно, утворюють молекули водню.

2. Всі луги, дисоціюючи, обов'язково дають аніон (ОН)⁻; цей іон надає водному розчинowi лугів характерного смаку, червоний лакмус робить синім, а фенолфталеїн — малиновим. При електролізі його притягує анод, і він тут змінюється так: з кожних 2(ОН)⁻, що віддають свої заряди, утворюється молекула Н₂O і виділяється вільний кисень.

Тому що всякий луг дає в розчині іон (ОН)⁻, то всі луги мають однаковий хемічний характер.

3. Солі в розчинах дисоціюють на метал (катіон) і на кислотний радикал (аніон). Наприклад, розчини всіх хлоридів мають у собі аніон хлор Cl⁻. В усіх таких розчинах, наприклад, Na⁺Cl⁻, K⁺Cl⁻, Ca⁺⁺2Cl⁻, Al⁺⁺⁺3Cl⁻, Fe⁺⁺⁺3Cl⁻ та ін., іон Cl⁻ має однакові властивості; так, він реагує з іоном срібла Ag⁺, утворюючи нерозчинний у воді срібло-хлорид Ag⁺Cl⁻, що має вигляд білого сироподібного осаду:



Якщо ж узяти для порівняння сіль хлоратної кислоти, наприклад бертолетову сіль (калій-хлорат) KClO₃, то хоч вона й має в собі хлор, але він не виділяється як іон Cl⁻. KClO₃ дисоціює на катіон K⁺ та складний аніон (ClO₃)⁻, що має інші, ніж Cl⁻, властивості; через те з іоном Ag⁺ він не реагує і осаду AgCl не утворює.

§ 79. Ступінь дисоціації. Давно було відомо, що різні розчини електролітів, які мають у собі однакову кількість грамаквівалентів, відрізняються один від одного величиною електропровідності: одні проводять струм дуже добре, інші дуже погано, а деякі мають середню між цими крайніми електропровідностями величину. А тому що процес проходження струму (електропровідність) є перенесення електричних зарядів іонами, то величина електропровідності звичайно залежить від числа іонів, які є в розчині: якщо при всіх однакових умовах величина електропровідності неоднакова, то й число іонів, які є в розчині, теж неоднакове. В електролітах, що добре проводять струм, концентрація іонів відносно велика, і навпаки, в електролітах, що погано проводять струм, концентрація іонів мала.

Очевидно, що в сильних електролітах молекули, введені в розчинник, дисоціюють цілком або більша їх частина; в слабких же електролітах дисоціює тільки невеличка частина розчинених молекул. У розчинах електролітів, як зазначено, відбуваються одночасно два протилежні процеси: дисоціація молекул на іони і знову сполучення цих останніх у молекули. Діючими масами і в електропровідності і в хемічних реакціях є вільні іони: їх концентрація визначає і величину електропровідності і швидкість хемічного реагування. Електроліти мають різний ступінь дисоціації. Під ступенем дисоціації розуміють відношення числа молекул, що розпались на іони, до загальної кількості молекул, уведеної в даний об'єм розчинника. Наприклад, якщо сказано, що ступінь дисоціації взятої речовини дорівнює 0,9, то це значить, що з кожних 100 молекул 90 молекул розпались на іони, а 10 молекул лишаються недисоційованими.

Якщо позначити ступінь дисоціації грецькою літерою α , концентрацію іонів літерою C_1 , а загальну концентрацію всіх уведених молекул літерою C_0 , то

$$\alpha = \frac{C_1}{C_0} \quad (1)$$

Якщо концентрацію молекул, що лишилися недисоційованими, позначити літерою C_2 , то $C_0 - C_1 = C_2$ і тоді

$$\alpha = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (2)$$

Наведені рівняння дають можливість за відомими даними визначити невідомі; наприклад, з рівняння (1), якщо відомий ступінь дисоціації α , то концентрацію іонів C_1 буде визначено формулою:

$$C_1 = C_0 \cdot \alpha.$$

Ступінь дисоціації залежить від природи розчинника (зокрема від його діелектричної сталості) та від природи розчиненої речовини, цебто від того, в якій мірі іони, що складають нейтральну молекулу, опираються дисоціюючому діянню розчинника. Так, у водному розчині хлоридна кислота HCl , нітратна кислота HNO_3 , сульфатна кислота H_2SO_4 або луги — їдкий натрій NaOH , їдкий калій KOH дисоціюють дуже легко і, очевидно, майже цілком. Кислоти ж — сульфідна H_2S , сульфитна H_2SO_3 або основа — амоній-гідроксид NH_4OH — дисоціюють дуже мало.

Кислоти, ступінь дисоціації яких у децинормальному (0,1N) розчині перевищує 0,5, звуться *сильними*; якщо ж він менший 0,5, то такі кислоти звуться *слабкими*. Так само й основи: якщо ступінь дисоціації їх у 0,1N розчині перевищує 0,5, то вони звуться *сильними*, а якщо ступінь дисоціації їх менший 0,5, то вони звуться *слабкими*.

Солі здебільшого добре дисоціюють. Наведемо кілька прикладів, вказавши ступені дисоціації речовин у 0,1N розчині.

Кислоти	Іони	Дисоційовано	Ступінь сили кислоти або лугу
HNO_3	H^+NO_3^-	92,00	сильна кислота
HCl	H^+Cl^-	92,00	» »
H_2SO_4	$2\text{H}^+\text{SO}_4^{2-}$	61,00	» »
H_3PO_4	$\text{H}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$	27,00	середня »
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{H}^+\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1,34	слабка »
H_2CO_3	H^+HCO_3^-	0,17	» »
H_2S	H^+HS^-	0,07	дуже слабка кислота
H_2BO_3	$\text{H}^+\text{H}_2\text{BO}_3^-$	0,01	» » »
HCN	H^+CN^-	0,01	» » »

Кислоти	Іони	Дисоцію- вано	Ступінь сили кислоти або лугу
Луги			
KOH	K'OH' . . .	91,00	сильний луг
NaOH	Na'OH' . . .	91,00	» »
NH ₄ OH . . .	NH ₄ 'OH' . .	1,34	слабкий »
Солі			
KCl	K'Cl'	86,00	
KNO ₃	K'NO ₃ ' . . .	83,00	
NH ₄ Cl	NH ₄ 'Cl' . . .	85,00	
NaHCO ₃ . . .	Na'HCO ₃ ' . .	78,00	
K ₂ SO ₄	2K'SO ₄ ' . . .	72,00	
ZnSO ₄	Zn'SO ₄ ' . . .	40,00	
HgCl ₂	Hg'2Cl' . . .	1,00	
Hg(CN) ₂ . . .	Hg'2CN' . . .	сліди	

Ступінь дисоціації залежить ще від температури: в міру підвищення температури він або повільно зростає або повільно меншає. При високих температурах дисоціація молекул може відбуватись і без розчинника: наприклад, цілком сухі солі та луги, що при звичайній температурі не проводять струму, якщо їх розтопити, стають провідниками (електролітами).

Третя й дуже важлива умова, від якої залежить ступінь дисоціації, це — кількість розчинника: збільшення кількості розчинника підвищує ступінь дисоціації, зменшення — знижує її. Чим більш концентрованою розчин, тим більш зближені між собою іони електроліту і тим більш утворюються нейтральних (недисоційованих) молекул. Досліди показали, що ступінь дисоціації зростає пропорціонально квадратному кореневі із ступеня розведення розчину, цебто якщо розвести розчин, наприклад, учетверо, то ступінь електролітичної дисоціації збільшиться вдвоє. Наведений закон зветься законом розведення Оствальда. Цей закон цілком стосується лише до слабких електролітів; щодо сильних електролітів, то вони вже від невеличкої кількості розчинника дисоціюють майже повністю.

Многосновні кислоти, в міру збільшення кількості розчинника, звичайно дисоціюють послідовно, цебто не всі водневі іони відщеплюються відразу, а поступово — спочатку один, потім другий, і т. д. Наприклад, двоосновна сульфатна кислота в розчинах, що мають у собі менш як 50% води дисоціюють на іони H' та HSO₄', а при дальшому збільшенні кількості води дисоціює й іон HSO₄' на іони H' та SO₄'", тобто кислота дисоціює вже цілком.

Тепер з'ясуємо вплив природи розчинника на ступінь дисоціації.

§ 80. Значення розчинника. Досліди показали, що дисоціація може відбуватись не тільки у воді, але і в інших розчинниках, наприклад у рідкому сульфід-ангідриді, у рідкому амоніаку та ін.

Було зроблено багато спроб, щоб виявити, чому не в усіх розчинниках може відбуватись дисоціація електроліту на іони.

Ми вже говорили про те, що молекули багатьох речовин складаються з іонів. Коли ці молекули попадають у воду або в деякі інші розчинники, то зв'язок між іонами слабшає, і вони відходять один від одного, розпроторюючись у середовищі розчинника.

Відомо, що електричні притягання та відштовхування, прямо пропорціональні величині взаємодіючих зарядів і обернено пропорціональні квадратів віддалення між ними, залежать ще й від середовища, яке має в собі заряди. Вода належить до речовин, що дуже послаблюють діяння зарядів: у ній електричне взаємодіяння в 82 рази менше, ніж у повітрі. Число, яке показує, у скільки разів проти повітря непровідник (інакше — діелектрик) знижує діяння електричних зарядів, звється *діелектричною константою його*. Чим більшу діелектричну константу має розчинник, тим слабше притягуються між собою іони, а значить, і слабше сполучаються вони в молекули. Досліди показали, що *електролітична дисоціація зростає разом із збільшенням діелектричної константи розчинника*.

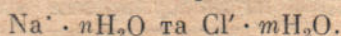
Якщо прийняти діелектричну константу повітря за одиницю, то, як уже було згадано, діелектрична константа води дорівнює 82; вона більша, ніж у інших розчинників; діелектрична константа спирту дорівнює 25, ефіру — 4,1, бензину — 2,3 і т. д.

Як було вже з'ясовано, дисоціація електролітів на іони зв'язана з процесом так званої *сольватації* (від слова *сольватура*, що означає — *розчиняти*); якщо розчинення відбувається в воді, то слово сольватація часто замінюють словом *гідратація*.

Процес сольватації є процес хемічний і полягає він у тому, що між іонами розчиненої речовини та молекулами розчинника утворюються сполуки. Пояснім це прикладом.

Нехай розчиняється натрій-хлорид, молекули якого Na^+Cl^- полярні, в розчиннику, який теж має полярні молекули $A^+ - B^-$. Тоді позитивні заряди A^+ притягатимуть до себе негативні іони хлору натрій-хлориду, а негативні заряди іонів B^- розчинника притягатимуть до себе позитивні іони натрію.

Якщо притягання іонів розчинника буде більше, ніж притягання між іонами хлору та натрію в молекулі натрій-хлориду, то ця остання розпадеться (дисоціюватиме) на свої іони, і ці тепер сполучатимуться з молекулами розчинника: це будуть сольвати, а якщо розчинником є вода, то гідрати іонів:



Утворені сольвати існуватимуть як самостійні індивідууми: вони рухатимуться між молекулами розчинника і, зустрічаючись, знову можуть сполучатись (асоціювати) і знов роз'єднуватись (дисоціювати).

§ 81. **Методи визначення ступеня дисоціації.** Таких методів є декілька; головні з них такі.

1. **Визначення осмотичного тиску** в даному розчині й порівняння цього тиску з теоретично обчисленим; збіль-

шення осмотичного тиску залежить, як уже відомо, від збільшення числа частинок; на осмотичний тиск у розчинах іони і молекули впливають однаково. За збільшенням осмотичного тиску проти теоретичного і визначають число цих додаткових частинок (іонів). Узявши відношення їх числа до загального числа розчинених молекул, одержують величину ступеня дисоціації досліджуваного електроліту.

2. Визначення величини осмотичного тиску складне, а том частіше ступінь дисоціації визначають за зниженням температури замерзання або за підвищенням температури кипіння даного розчину.

Для прикладу візьмим криоскопічний метод. Нехай в одному літрі води розчинена одна граммолекула (36,5 г) HCl ; за теорією зниження температури замерзання (водного) розчину, який має в собі одну граммолекулу, повинне дорівнювати $1,86^\circ$; в дійсності ж воно буде дорівнювати $3,35^\circ$, тобто мало не вдвоє більше. Міркуємо так: нехай загальне число молекул, яке мають у собі 36,5 г HCl , дорівнює N , а число молекул, що дисоціювали, становить іксову частину від N , цебто xN ; звідси число недисоційованих молекул дорівнює $N - xN$ або $N(1 - x)$; кожна молекула, дисоціюючи, утворює два іони, а тому всього іонів буде $2xN$, і тоді в розчині всього індивідуумів (цебто і молекул і іонів) буде:

$$N(1 - x) + 2xN \text{ або } N - xN + 2xN = N + xN = N(1 + x).$$

Число всіх індивідуумів $N(1 + x)$ буде в стільки разів більше проти введеного числа молекул N , у скільки разів $3,35$ більше проти $1,86$:

$$\frac{N(1 + x)}{N} = \frac{3,35}{1,86};$$

звідси

$$1 + x = 1,8; x = 0,8.$$

Отже, в даному розчині $0,8$ усіх уведених у розчинник молекул HCl , що їх має в собі одна граммолекула HCl , дисоційовано, а $0,2$ молекул HCl лишилися недисоційованими.

3. Найчастіш же ступінь дисоціації визначають, вимірюючи електропровідність розчинів, яка (про що вже було сказано вище) залежить від числа іонів у розчині.

Подробиці всіх цих методів можна знайти в підручниках з фізичної хемії.

Дослідами встановлено, що й сама вода, яку практично вважають електролітом, все таки здатна дисоціювати на катіон H^+ та аніон $(\text{OH})^-$; щоправда, ступінь її дисоціації дуже малий: в 10 млн. л води дисоційована тільки одна граммолекула її, тобто 18 г води, або, що є те саме, 1 л води має в собі $\frac{1}{10000000}$ частку 1 г водневого іона H^+ і таку саму частку 17 г гідроксильного іона $(\text{OH})^-$.

§ 82. Іонізація як рівноважний процес. Як було вже сказано, в розчині електроліту, поруч з процесом розпаду молекул на іони,

відбувається й обернений процес формування молекул з іонів. Отже, до нього, як до оборотного, стосується й закон діючих мас. Для прикладу візьмім дисоціацію NaCl:



Позначимо концентрацію молекул NaCl літерою a , концентрацію іонів Na' — літерою b і концентрацію іонів Cl' — літерою c . Згідно з законом діючих мас відношення добутку концентрацій іонів $b \cdot c$ до концентрації недисоційованих молекул (a) є величина стала (K).

$$\frac{b \cdot c}{a} = K.$$

В узятій реакції, як видно, на кожний іон Na' припадає іон Cl', а значить їх концентрації однакові, іншими словами $b = c$; через те замість добутку $b \cdot c$ можна написати b^2 , і тоді рівняння матиме такий вигляд:

$$\frac{b^2}{a} = K.$$

Якщо ступінь дисоціації речовини великий, то недисоційованих молекул у розчині буде невелика кількість і концентрація їх буде мала, і тоді K — константа рівноваги дисоціації — буде велика; якщо ж, навпаки, ступінь дисоціації буде малий, тобто a буде велике, а b і c будуть малі, то K буде теж мала.

Грунтуючись на наведеному рівнянні рівноваги, можна керувати процесом дисоціації речовини.

Треба тільки зазначити, що прикладання закону діючих мас до сильних електролітів (сильних кислот, сильних основ та до солей, що добре дисоціюють) обмежене; іншими словами, у цих випадках доводиться робити поправки на інші фактори, які впливають на швидкість реакції.

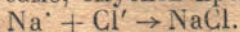
Щодо слабких електролітів, то до них можна цілком прикласти вказану формулу рівноваги для спрямовування процесу в бажаному напрямі.

Для прикладу розглянемо, як можна користуватись цією формулою, щоб виділити речовину з розчину, цебто щоб осадити її або, навпаки, розчинити.

Осадження. Нехай дано розчин NaCl у воді: частина молекул дисоційована на Na' та Cl', а частина недисоційована; нехай установилась рівновага:

$$\frac{[\text{Na}'] \cdot [\text{Cl}']}{[\text{NaCl}]} = K;$$

треба осадити NaCl з розчину. Відомо, що речовина випадатиме з розчину тільки після того, як розчинник (у нас — вода) буде насичений речовиною. Отже, в даному прикладі треба збільшувати концентрацію недисоційованих молекул NaCl, тобто збільшувати знаменник, або, що є те саме, змусити процес іти в напрямі:



Знаменник можна збільшити, збільшуючи чисельник, цебто підвищуючи концентрації іонів $[(Na^+) \text{ або } (Cl^-)]$. Збільшуймо концентрацію іона Cl^- , пропускаючи в розчин HCl , який дисоціюватиме на H^+ та Cl^- . Відношення $\frac{b \cdot c}{a}$ повинно увесь час зберігатись; через

те разом із збільшенням чисельника ($b \cdot c$) мусить збільшуватись і знаменник; а це може статися лише тоді, коли деяка частина іонів Na^+ та Cl^- сполучатиметься між собою, утворюючи $NaCl$. Так воно справді й буває, і незабаром розчин стає насиченим відносно $NaCl$, після чого $NaCl$ почне випадати з розчину кристалічним осадом.

У насичених розчинах даної речовини при даній температурі концентрація розчиненої речовини стала, а тому і добуток концентрації недисоційованих молекул (a) на константу (K) є величина стала; вона звється добутком розчинності (Нернст). Зрозуміло, що сталу величину в насичених розчинах становить і добуток концентрацій іонів, який дорівнює вказаній величині. Отже, узагальнюючи, можна сказати: *щоразу, як тільки добуток концентрацій іонів стає більший, ніж добуток розчинності, відразу розчинена речовина починає випадати з розчину осадом: відбувається осадження речовини.*

Розчинення — процес, протилежний осадженню, і, щоб його досягти, треба, очевидно, вжити способу, протилежного осадженню; якщо для цього останнього треба було збільшити чисельник у поданій формулі, тобто збільшити добуток концентрацій іонів розчиненої речовини, то для розчинення треба зменшити значення добутку концентрації іонів ($b \cdot c$). Цього можна досягти або додаючи розчинника, або переводячи будьякий з іонів у молекули, які не дисоціюють при даних умовах.

Яке значення має додавання розчинника, це зрозуміло без дальших пояснень. Тому пояснимо на прикладі другий спосіб.

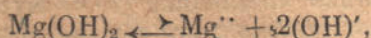
Нехай треба розчинити магній-гідроксид $Mg(OH)_2$. Міркуємо так: $Mg(OH)_2$ трохи розчиняється у воді; частина розчинених молекул дисоціює (спроба вказує, що вода, в яку покладено $Mg(OH)_2$, набуває лужних властивостей, а це говорить за те, що в розчині з'являється гідроксильний іон OH^-), а, якщо це так, то в розчині встановлюється рівновага:

$$\frac{[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2}{[Mg(OH)_2]} = K.$$

Дальше розчинення $Mg(OH)_2$ припинилось, бо розчин став насичений відносно $Mg(OH)_2$ — знаменника написаного відношення. З того моменту, як розчин буде насичений, процес розчинення $Mg(OH)_2$ не припиняється, але одночасно з ним відбувається і обернений процес що виникає ще з самого початку розчинення, а саме, процес осадження речовини з розчину. В насиченому розчині число молекул, які відриваються від твердого $Mg(OH)_2$ та переходять у розчин, дорівнює числові молекул, які випадують з розчину. Встановлюється рівновага:

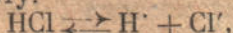


Якщо будьяким способом зменшити концентрацію молекул $Mg(OH)_2$ у розчині, то, щоб установилась рівновага, деяка кількість твердого $Mg(OH)_2$ повинна перейти в розчин. Концентрація ж молекул $Mg(OH)_2$ може зменшитися, якщо нова частка їх розпадеться на іони (дисоціює). Розпад нової кількості молекул $Mg(OH)_2$ на іони можна викликати, порушивши рівновагу:

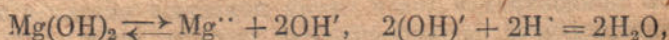


наприклад вивівши з сфери взаємодіяння один з іонів.

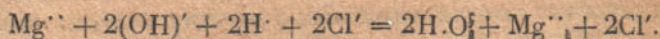
Один з іонів є гідроксил $(OH)^{-}$; його легко зв'язати з іоном H^{+} у молекулу води, яка мало дисоціює. Іон H^{+} можна взяти від всякої кислоти, і тому, коли ми будемо в наш розчин уводити, наприклад, хлоридну кислоту:



то її досягнемо поставленої мети:



або



Як тільки концентрація іонів $(OH)^{-}$ знизиться, частина молекул $Mg(OH)_2$ продисоціює на іони Mg^{++} та $2(OH)^{-}$. Разом із зменшенням числа розчинених молекул $Mg(OH)_2$ нова порція твердого $Mg(OH)_2$ зможе перейти в розчин.

Напрямок реакції. Вивчення численних реакцій обмінного розкладу з іонного погляду показало, що:

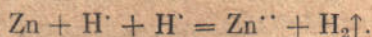
Іонні реакції обмінного розкладу завжди йдуть у такому напрямі, щоб концентрація іонів у розчині стала якнайменшою.

Розглянемо кілька типових реакцій з іонного погляду.

1. Добування водню діянням розведеної сульфатної кислоти на метал цинк:



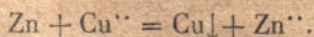
З рівняння видно, що Zn віддав свої два електрони іонам водню, від чого атом цинку став двозарядним катіоном, а водневі іони перетворились у нейтральні атоми, і утворені з них молекули вийшли із сфери реакції. Іон $(SO_4)^{--}$ лишився незмінний, і тому з рівняння його можна випустити:



2. Діяння цинку на мідь II-сульфат. Відомо, що цинк витискує мідь з її солей.



або



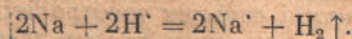
З рівняння видно, що й тут від атома цинку відриваються два елек-

трони, які прилучаються до іона міді, від чого він перетворюється в атом міді.

3. Діяння металу натрію на воду. Вище було вказано, що вода, хоч і невеликою мірою, все таки дисоціює на H' та OH' , а тому іонне рівняння буде таке:



або

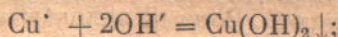


Як видно, атоми Na віддають водневим іонам по одному електрону і перетворюються в іони, а водневі іони, прилучаючи до себе електрони, перетворюються в атоми, які потім зчеплюються в молекули водню.

4. Діяння лугу на сіль, наприклад діяння NaOH на розчин $CuSO_4$:

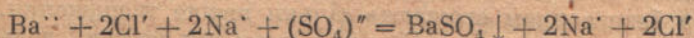


або:

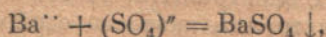


реакція відбувається в напрямі утворення $Cu(OH)_2$; ця речовина практично у воді нерозчинна.

5. Діяння солі на сіль, наприклад $BaCl_2$ на Na_2SO_4 :



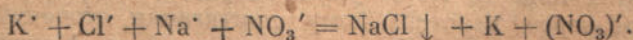
або:



цебто через сполучення Ba'' з $(SO_4)''$ утворюється $BaSO_4$ — сіль практично у воді нерозчинна, яка й випадає із сфери реакції в осад.

Не треба забувати, що в усіх цих реакціях нерозчинні солі, які при цьому утворюються, цілком в осад не переходять: частина їх лишається в розчині, доводячи його до стану насичення; зрозуміло, що чим менший коефіцієнт розчинності солі та чим менше буде води, тим менше солі лишиться в розчині.

У випадках, коли в наслідок обмінної реакції між двома солями можуть утворюватись легкорозчинні солі, видима реакція не відбувається. Наприклад, між слабкими розчинами KCl та $NaNO_3$ в узятих умовах (при наявності великої кількості води) реакції не буде: іони будуть самостійно існувати окремо. При інших умовах, наприклад, якщо злити докупи не легкі, а насичені при кипінні розчини KCl та $NaNO_3$, то реакція піде в сторону утворення NaCl, який і буде виділятися в осад:



Тут із двох узятих солей KCl та $NaNO_3$ і з двох солей KNO_3 та NaCl, що можуть утворитись, кухонна сіль NaCl має найменший

коефіцієнт розчинності (ця різниця особливо велика при 100° див. розд. III); тому й реакція пішла в бік утворення NaCl. Але зрозуміло, що до кінця ця реакція не піде, бо ще чимало NaCl лишиться в розчині.

Наприкінці до викладеної теорії електролітичної дисоціації Арреніуса треба додати, що вона здебільшого дійсно відповідає експериментальним даним; але є й чимало випадків розходження з ними, особливо в частині сильних електролітів.

Основні твердження цієї теорії можна звести до таких трьох тез:

1. Електроліти в розчині дисоціюють на іони.

2. При звичайних концентраціях не всі введені в розчинник молекули електролітів дисоціюють на іони, а тільки частина їх (тому і відрізняють ступінь дисоціації). Цілковита дисоціація всіх молекул відбувається тільки тоді, коли розчин буде безгранично розведений.

3. Іони й недисоційовані молекули в розчині перебувають у рівновазі, яку регулює закон діючих мас. При цьому заряди іонів на цю рівновагу не впливають. Вони не впливають і на величину осмотичного тиску, цебто, за теорією Арреніуса, кожний грам іон мас такий самий осмотичний тиск, як і одна недисоційована граммолекула солі. Заряди іонів за Арреніусом не впливають і на швидкість пересування іонів до електродів при електролізі.

Тепер безперечним вважають тільки перше твердження. Друге твердження, поперше, спробами цілком не можна довести, а, подруге, щодо сильних електролітів, то воно зустрічає й різкі заперечення. Багатьма авторами наведено серйозні аргументи за те, що ступінь дисоціації сильних електролітів є близький до 100% . Б'єрум (Bjerrum) на цій підставі ще в 1908 р. висловився за те, що всі сильні електроліти дисоціюють цілком при всяких розведених розчинів. До третього твердження треба внести серйозні поправки: вільні заряди іонів безперечно впливають на рівновагу системи, а значить, і для закону діючих мас треба змінити вираз. При пересуванні ж іонів їх рухливість безумовно залежить і від діяння тих іонів, що їх оточують: заряди цих останніх сповільнюють рух тим більше, чим ближчі вони один до одного, цебто чим більша їх концентрація.

Із сказаного стають зрозумілі намагання дослідників вийти з виявлених суперечностей, дати більш удосконалену теорію. Тепер багато хто працює над розробленням для сильних електролітів теорії Дебая (Debye) та Гюкеля (Hückel), в якій звернено увагу й на діяння електричних сил між іонами. В основі цієї теорії лежить уявлення про те, що в розчинах сильних електролітів при концентраціях менших $0,1 N$ усі молекули дисоційовані на іони. Кожний іон через властиве йому притягання оточений іонами протилежного заряду, які утворюють навколо іона електричне поле або інакше — «іонну хмарку». Рухаючись, іон виходить геть із своєї хмарки і утворює нову хмарку, при чому хмарки іонів, що лишаються позаду рухомого іона, не встигають зруйнуватись,

і притягають його до себе, сповільнюючи тим його рух; тому іон рухається повільно і, зрозуміла річ, тим повільніше, чим більша концентрація розчину. Звідси випливає, що коли розвести розчин, то електропровідність змінюється не в наслідок зміни числа іонів (як учить теорія Арреніуса), а в наслідок зміни швидкості їх руху, яка залежить, як сказано, від їх взаємного притягання. Якщо при збільшенні концентрації зменшуються і молекулярна електропровідність, і осмотичний тиск, і хемічне діяння, то за теорією, що викладається тут, це залежить не від зменшення числа іонів у наслідок зменшення дисоціації, а, знову таки, від збільшення взаємного електростатичного притягання, яке зростає при зменшенні віддалі між іонами.

Докладніший виклад теорії Дебая та Гюкеля, а також і виклад інших поглядів новіших дослідів у галузі теорії розчинів уже виходить за рамки нашого підручника.

Вчення про розчини, яке являє собою одне з найбільших завоювань теоретичної хемії, має дуже велике значення і для хемічної промисловості, і для сільського господарства, і для пізнання біологічних процесів: усюди людина зустрічається з різними розчинами неелектролітів та електролітів.

Практичні заняття

Спроба 84. Дифузія. Взяти два чисті циліндри: в один з них покласти кілька кристаликів мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) і обережно налити до верху води; в другий циліндр налити близько 100 см^3 насиченого розчину мідного купоросу і теж обережно долити до верху водою; циліндрам дати спокійно стояти. Спостерігати переміщення границі між забарвленою рідиною та водою.

Спроба 85. Склянку без дна, обтягнену (щільно!) бичачим пухирем (пухир завчасно розмочити), наповнити до верху насиченим розчином цукру, щільно заткнути пробкою, крізь яку проходить капілярна скляна трубка завдовжки $1-1\frac{1}{2} \text{ м}$ (рис. 48). Поставити таку посудину в стакан з чистою водою і закріпити в штативі. Спостерігати підймання води в трубці, а також і форму, яку матиме дно посудини (бичачий пухир). Через певні проміжки часу (наприклад через кожні півгодини) відзначити каучуковими кільцями висоту підняття рідини в трубці. На вказаній спробі з'ясувати «осмотичний тиск».

Спроба 86. Якщо в лабораторії є струм, то, увімкнувши в коло електричну лампу, треба зробити такі спроби над електропровідністю: 1) упевнитись, що твердий цукор, дистильована вода та водний розчин цукру не проводять струму; про непровідність або провідність струму робити висновок за електричною лампою, увімкненою в коло; 2) пересвідчитися, що суха кухонна сіль не проводить струму, а водний розчин її струм проводить, простежити за ступенем розжарення волоска лампи залежно від кількості розчиненої в даному об'ємі води кухонної солі; 3) взяти дистильовану воду, обережно опустити на дно посудини кілька кристаликів кухонної солі і, зануривши (неглибоко) в посудину електроди, спостерігати, коли почне проходити струм, цебо коли іони кухонної солі, рухаючись, дійдуть до електродів; те саме можна проробити з міцною хлоридною кислотою, вводячи її через піпетку на дно посудини з дистильованою водою; 4) спробувати, чи проводить струм водопровідна вода; 5) провести електроліз водного розчину мідного купоросу; 6) в У-подібній трубці провести електроліз водного розчину натрій-сульфату, забарвленого перед тим нейтральним лакмусом, і відзначити утворення на катоді лугу (лакмус синій), а на аноді утворення кислоти (лакмус червоніє) як продуктів вторинного процесу на електродах, оточених водою.

Спроба 87. Реакції між іонами. а) Налити в чотири пробірки по 10 см³ розчинів HCl, NaCl, BaCl₂ та MgCl₂ і в кожну пробірку додати по кілька краплин розчину AgNO₃. Написати рівняння цих реакцій, звернувши увагу на однаковий складокдержуваного осадку AgCl. б) Налити в дві пробірки по 10 см³ розчинів BaCl₂ та Ba(NO₃)₂, в одну з пробірок додати розчину H₂SO₄, а другу — розчину Na₂SO₄. Написати рівняння реакцій та відзначити однаковість складу осадку BaSO₄. в) У три пробірки налити в кожну по 10 см³ розчину залізоIII-хлориду FeCl₃; потім в одну з пробірок додати розчину NaOH, у другу розчину KOH і в третю — розчину Ca(OH)₂. Написати рівняння реакцій, відзначивши, що осад Fe(OH)₃ має однаковий склад. Пояснити всі ці реакції з іонного погляду і написати їх іонні рівняння. Зробити висновок, чи впливають на хід реакцій ті іони, які не беруть участі в утворенні осадів. г) Налити в пробірку розчину бертолетової солі KClO₃ і додати до нього розчину AgNO₃. Чому тут не утворюється осад AgCl?

Контрольні запитання

1. Які факти вказують на те, що вода при розчиненні в ній речовин може хемічно реагувати з ними?
2. Які речовини звуться електролітами?
3. Що таке осмос та від чого залежить осмотичний тиск?
4. Сформулюйте закони Вант-Гоффа.
5. Які розчини різних речовин мають однаковий осмотичний тиск?
6. Сформулюйте закони Рауля.
7. Як відрізняються електроліти від неелектролітів щодо осмотичного тиску і чим це пояснюється.
8. Сформулюйте суть теорії електролітичної дисоціації.
9. Визначте, що являють собою кислоти, луги та солі з погляду теорії електролітичної дисоціації.
10. Що таке ступінь дисоціації, як його визначити та від чого залежить величина його?
11. Від чого залежить сила кислот та основ?
12. Який зв'язок між силою електролітів та їх електропровідністю?
13. Що діється з іонами на електродах?
14. Що являє собою діелектрична константа?
15. Як можна змінювати встановлену рівновагу, щоб осаджувати та розчиняти речовини?
16. Що являє собою добуток розчинності?
17. В якому напрямі звичайно йдуть реакції в іонному середовищі?
18. Напишіть в іонах і поясніть такі реакції: 1) добування водню з H₂SO₄ при діянні цинку, 2) реакцію між AlCl₃ та AgNO₃.
19. Що нового дала теорія електролітичної дисоціації?
20. Які факти вимагають доповнення цієї теорії?
21. Що нового дає теорія Дебая та Гюкеля для розуміння розчинів?

Додаткова література

1. В а л ь д е н, Теория растворов в их исторической последовательности.
2. Його ж, Жизнь и творчество Вант-Гоффа.
3. И з г а р ы ш е в, Современные теории растворов.
4. Розділ про розчини в підручниках з фізичної хемії.
5. К а б л у к о в, Разведенные растворы. Теория электролитической диссоциации в «Основах химии» Менделеева, 10 изд.
6. Б л о х, Исторический очерк теории электролитической диссоциации.
7. А р р е н и у с, Теории химии.
8. Його ж, Проблемы физической и космической химии.
9. Л е м а н, Измерение концентрации водородных ионов.

РОЗДІЛ XII ЕЛЕМЕНТИ ГРУПИ КИСНЮ

§ 83. Загальна характеристика. У шостій групі періодичної системи ми знаходимо такі чотири металоїдні елементи: кисень (O), сірку (S), селен (Se) та телур (Te). Вони стоять у тих самих горизонтальних рядах, у яких стоять і чотири галогенні елементи. Елементи кисневої групи подібні між собою з хемічного погляду з тієї самої причини, з якої це було в галогенній групі, а саме: атоми їх мають у зовнішньому шарі ту саму кількість електронів — шість. Отже, їх максимальна позитивна валентність дорівнює шести (наприклад у сірки вищий оксид SO_3), а негативна дорівнює двом (наприклад у сполуках з воднем OH_2 , SH_2).

Маючи зазначену подібність, елементи шостої групи мають і якісну відміну, зв'язану з різним числом планетарних електронів у їх атомах; від кисню до телуру це число зростає, зростає разом із тим і число шарів, в які групуються навколо ядра електрони, а звідси й у характері реагування буде така сама різниця, як і в групі галогенів.

Кисень O_2 — найлегший елемент шостої групи — було вже розглянуто (див. розд. V); там же ми розглядали і його алотропічну відміну — озон — з молекулою O_3 . Кисень майже завжди виявляє свою негативну валентність і виявляє її дуже легко, а тому багато його реакцій відбувається дуже енергійно, швидко, з великим виділенням тепла, часто з появою полум'я.

Щодо селену та телуру, то ці елементи порівняно рідко трапляються і великого промислового значення не мають, а тому в нашому курсі їх описано буде стисло. Далі докладніше буде описано тільки сірку та її сполуки.

СІРКА

§ 84. Сірка в природі. В природі є багато самородної сірки; але вона не буває чиста, а має домішки інших порід, наприклад гіпсу, кам'яної солі, глини, піску та інших мінералів. Найбільші поклади сірки є в США (в штаті Луїзіана), в Італії (Сіцілія) та в Японії. В СРСР чималі родовища є в Каракумській пустині (Туркменська РСР); запаси сірки тут, як визначено, становлять понад 1 000 000 т. Крім того, поклади сірки зустрічаються на Кавказі — Кхіутське родовище (Дагестанська АРСР), у Ферганській області,

в Криму, в Татреспубліці (Сюкевське родовище), поблизу Сенгілея (Середньоволзький край) та на Уралі. В травні 1933 р. встановлено, що в Середньоволзькому краї є потужні поклади самородної сірки.

Крім того, сірка в природі у величезній кількості увіходить до складу різних сполук. Широко розповсюджені її сполуки з металами: мінерали — колчедани, наприклад залізний колчедан FeS_2 (головне родовище в СРСР на Уралі), обманки, наприклад цинкова обманка ZnS в СРСР на Кавказі (поблизу Алагіра і г. Ельбрус) та в Приморській області, блиски, наприклад свинцевий блиск PbS , кіновар, наприклад ртутна кіновар HgS (у Донецькому басейні) та ін. Не менш поширені солі сульфатної кислоти: наприклад гіпс (алебастр) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангідрит (CaSO_4), глауберова сіль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та ін. СРСР має найбагатші в світі родовища гіпсу в колишній Архангельській окрузі по р. Північній Двині, в Одеській окрузі (поблизу Одеси), в Середньому та Нижньому Надволюжі, в Татреспубліці та в багатьох інших місцях. Глауберова сіль у величезних кількостях є в Карабугазькій затоці Каспійського моря. Сірка є складовою частиною водень-сульфіду (сірководня) (H_2S), який мають у собі сірчані джерела (Мацеста, П'ятигорськ); сірка увіходить до складу білкових речовин.

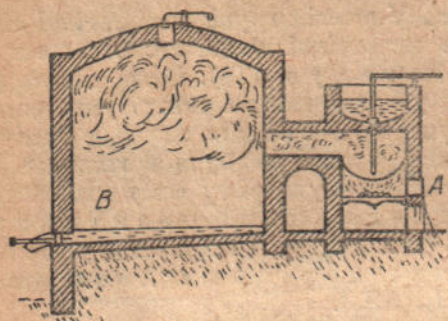


Рис. 50.

§ 85. Добування сірки. Сірку добувають майже виключно з самородної сірки. Стародавній спосіб добування сірки, який і досі практикують у Сіцилії, полягає в тому, що виламану сірчану породу (в ній сірки 20—30%) складають у купи і сірку запалюють з поверхні: сірка всередині купи при цьому розтоплюється і стікає вниз у яму під купою. Пізніш обпалювати сірку почали в особливих печах, які мають назву к а л ь к а р о н и, але і в них потрібне на витоплення сірки тепло дістають від самої (частково спаленої) сірки.

Одержану таким способом сірку (г р у д к о в у сірку) потім очищають від домішок, переганяючи з печі А в камеру В; при цьому на стінках камери (рис. 50), в яку переходить пара сірки, сірка відкладається спочатку дуже дрібним порошком, відомим під назвою сірчаного цвіту. Коли ж стінки камери прогріються, то на дні камери збирається розтоплена сірка. Її потім розливають у форми і вона йде в продаж під назвою ч е р е н к о в о ї або л і т р о в а н о ї сі р к и. Зазначений італійський спосіб добування тим недобрий, що при ньому згоряє близько 40% сірки.

Далеко більш удосконалений американський спосіб (спосіб Фраша) добування сірки. В штаті Луїзіана сірка залягає під

верствами глини, піску та вапняку на глибині в середньому близько 250 м. На глибину залягання сірки бурінням прокладають трубу, що складається з трьох труб, які у входять одна в одну (рис. 51). В проміжок між зовнішньою та середньою трубою пускають під тиском перегріту до 170° воду: вона виходить через отвір *a* і, стикаючись з сіркою, розтоплює її. Тим часом внутрішньою трубою пускають туди ж гаряче стиснуте повітря, яке й підіймає розтоплену сірку вгору по проміжку між внутрішньою та середньою трубами. Витиснену розтоплену сірку, змішану з гарячою водою, збирають у величезні розбірні ящики і тут вона охолоджується й застигає, утворюючи величезні брили вагою від 70 000 до 150 000 т. Ці брили висаджують потім рідким повітрям і окремі грудки роздроблюють. Добута описаним способом сірка дуже чиста: містить у собі близько 99,5% чистої сірки.

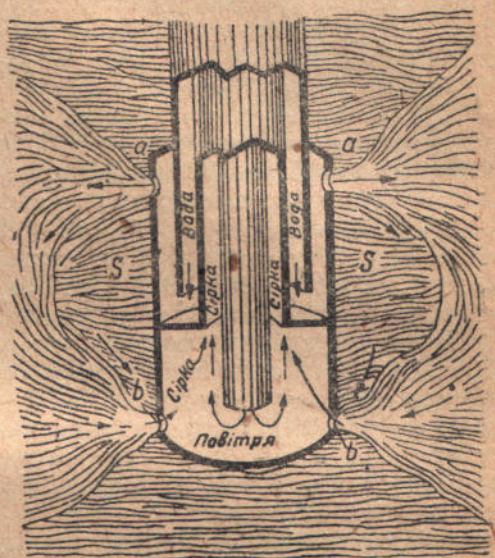
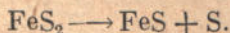


Рис. 51.

В 1929 р. в США було добуто близько 2 $\frac{1}{2}$ млн. т сірки, а в Сіцилії за той самий рік було добуто тільки близько 350 000 т.

Застосовують і інші способи добування сірки. Є спроби добувати сірку з вуглецевих колчеданів та з коксових газів¹.

Із залізного колчедану (піриту), якщо його нагрівати при малому доступі повітря, відщеплюється половина сірки, що її має в собі колчедан:



§ 86. Відміни [сірки і їх властивості. Сірка відома в різних алотропічних відмінах. Найголовніші з них: кристалічна сірка, яка буває в двох формах — ромбічна (α -сірка) та призматична (β -сірка), при чому остання легко переходить² в першу; сірка

¹ В останніх міститься H_2S , від якого доводиться очищати коксові гази, що являють собою відходи виробництва. Останнім часом H_2S окислюють киснем повітря залізним або арсеновим методами і одержують дрібно роздроблену сірку ($2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$). Цей метод вано Харківським вуглехімічним інститутом і за ним сірку виготовляють на ряді коксових заводів Донбаса.

² Понад 95,6° ромбічна сірка (α -сірка) перетворюється в моноклінічну форму (β -сірка), а нижче 95,6°, навпаки, β -сірка переходить в α -сірку. Якщо нагріти сірку в тиглі трохи вище температури її топ-

аморфна (S_μ), одною з форм якої є пластична сірка, яка легко переходить у ромбічну сірку; її одержують, виливаючи розтоплену й нагріту троху вище за 300° сірку в холодну воду. Аморфну сірку можна добути у вигляді сірчаного молока, якщо додати соляної кислоти до розчину натрій-тіосульфату ($Na_2S_2O_3$): сірка випадає при цьому у вигляді дуже дрібного білястого порошку, який поступово жовтіє і також переходить у ромбічну сірку. Відомі й інші відміни аморфної сірки, але всі вони являють собою суміші різних модифікацій сірки.

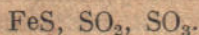
Спроба показує, що густини пари сірки відносно водню при різних температурах різні: при 500° ця густина дорівнює 96, а при 1000° вона дорівнює 32. Пригадавши, що M (молекулярна вага) = $= 2D$ (подвоєній густині відносно водню), маємо для 500° $M = 96 \times 2 = 192$, а при 1000° $M = 32 \times 2 = 64$; поділяючи 192 та 64 на атомну вагу сірки (32), одержуємо: при 500° склад молекули буде S_6 , а при 1000° — S_2 . Є дані за те, що в бензолному розчині сірки молекула її складається з восьми атомів (S_8).

Нагріваючи сірку, спостерігають такі зміни: тверда жовта сірка при $112,8^\circ$ розтоплюється, утворюючи бурувату рідину; якщо нагрівати цю рідку сірку далі, то вона знову гусне і при тому в такій мірі, що при 250° посудину, в якій відбувається топлення, можна перевернути догори дном, і сірка не вилитиметься. Якщо продовжувати нагрівання, то загусла сірка знову поступово стає рідкою і при $444,5^\circ$ кипить, утворюючи оранжеву пару.

Зміни забарвлення сірки, які відбуваються при її нагріванні, очевидно, також зв'язані з змінами величини молекули.

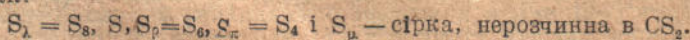
У воді сірка не розчиняється. Найкращим розчинником для більшості відмін сірки є вуглець-сульфід (CS_2) (сірковуглець).

Хемічними властивостями сірка дуже нагадує кисень: так само, як і кисень, вона легко сполучається з металами (пригадати спробу з першого розділу; сполучення сірки та заліза) і з неметалами (пригадати спробу горіння сірки в кисні), утворюючи такі сполуки, як от:



Сірка, якщо її нагрівати з воднем, сполучається з ним, утворюючи водень-сульфід H_2S (сірководень). В усіх цих реакціях сірка або набуває 2 електрони (виявляє негативну двовалентність), являючи собою окисник, або втрачає 4 чи 6 електронів і діє як відновник. Окисна здатність сірки менша, ніж у кисню.

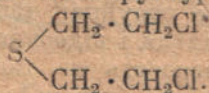
лєння і потім дати їй спокійно вистигати, а коли утвориться на поверхні корка, проткнути її й вилити рідку сірку, що задишилась усередині, то всередині тигля на його стінках утворюються кристали моноклінічної сірки; ці кристали, якщо їх зберігати, поступово перетворюються в ромбічні. При $95,6^\circ$ можуть одночасно існувати обидві форми. Температура $95,6^\circ$ зветься точкою переходу. Із сказаного вище видно, що сірка являє собою яскравий приклад динамічної алотропії. За новою номенклатурою найточніше досліджені алотропічні відміни сірки позначають так:



§ 87. Застосування сірки. Сірку використовують (у США) для добування сульфатної кислоти, для виготовлення чорного пороху (суміш KNO_3 , S та C), вибухових речовин, для виготовлення сульфідів металів, сульфітної кислоти, вуглець-сульфіду, фарби ультрамарину; для дезінфекції; для обкурювання хмелю; для обсіцання виноградників, щоб знищити філоксеру — грибок, який псує виноградники. Дуже багато сірки йде на виготовлення гуми з каучуку. Каучук мають у своєму молочному соку деякі рослини, звідки його головним чином і добувають. Залежно від температури, каучук становить або клейку або крихку масу, яка тільки тоді, як її нагріти з сіркою (гаряча вулканізація каучуку) перетворюється в пружну, еластичну гуму. Такі самі результати можна одержати, обробляючи каучук розведеними розчинами сірка-хлориду S_2Cl_2 або його парою при звичайній температурі (холодна вулканізація). Якщо сірки в каучук додати багато, то утвориться твердий ебоніт, який використовують як добрий електричний ізолятор. У будівництві сірку використовують для різних заливок, наприклад при скріпленні труб.

У медицині сірка йде на виготовлення сірчаної мазі або сірчаного мила, потрібних для дезінфекції проти шкірних хвороб (короста, екзема тощо).

Під час війни 1914—1918 рр. сірку застосовували для виготовлення однієї з найбільш отруйних речовин, названої і при тому або гірчичним газом. Структурна формула іприту така:



Іприт добувають із газу етилену та сірка-хлориду S_2Cl_2 . Він являє собою рідину, яка кипить при 217° . Іприт легко вбирають у себе дерево, тканина, шкіра; на шкірі він утворює болючі нариви. Сірку використовують для виготовлення й інших отруйних речовин. Як горючу речовину, її застосовують у сигнальних ракетах.

СПОЛУКИ СІРКИ З ВОДНЕМ

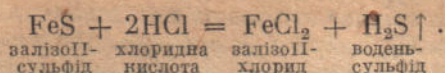
§ 88. Водень-сульфід H_2S і його властивості. З воднем сірка утворює сполуку H_2S , яку звать водень-сульфідом (сірководнем).

Водень-сульфід у природі зустрічається в вулканічних газах, у сірчанних джерелах (в СРСР: П'ятигорськ, Мадеста, Сергієвські Самарські джерела); його багато в глибинах (починаючи з 150 м) Чорного моря; він утворюється при гнитті тваринних залишків.

Добування. Штучно його можна одержати, безпосередньо сполучаючи сірку з воднем, для чого останній пропускають над розтопленою сіркою.

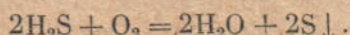
Звичайно ж у лабораторіях водень-сульфід добувають, діючи соляною кислотою на залізо-сульфід (або на деякі інші сульфідні металів).

Реакція відбувається при звичайній температурі за рівнянням:

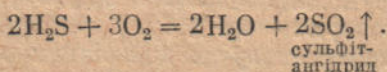


Цю реакцію проводять у апараті Кінпа (рис. 18).

Водень-сульфід є безбарвний газ з запахом тухлих яєць, густиший від повітря, розчинний у воді (один об'єм води при 0° та 760 мм розчиняє 4,6 об'єму H_2S); його водний розчин, що зветься *сірководневою водою*, при стоянні стає каламутним, бо H_2S від діяння кисню повітря окиснюється, виділяючи вільну сірку:



Водень-сульфід, запалений на повітрі, горить синім полум'ям, при чому реакція відбувається за рівнянням:



Водень-сульфід окиснюється й іншими окисниками, а значить, сам він має в і д н о в н і властивості.

Сірководнева вода має кислу реакцію — розчин H_2S реагує як кислота: обидва водневі іони в H_2S можуть замічатись на метал, при чому утворюються солі, так що сульфідні металів є солі водень-сульфіду. Сухий водень-сульфід кислих властивостей не має.

Водень-сульфід — дуже отруйний газ: проходячи в кров, він діє на червоні кров'яні тільця і відновлює червону речовину крові (оксигемоглобін), яка разносить по тканинах організму кисень; протиотрутою є чисте повітря (кисень), який треба вдихати.

Водень-сульфід бере участь у кругообігу сірки в природі. Сірка, як було сказано, увиходить до складу білків; білки, згниваючи, виділяють водень-сульфід; неприємний запах пом'якшених та клозетних ям залежить, між іншим, і від водень-сульфіду. Водень-сульфід вбирають у себе і засвоюють особливі бактерії (сіркобактерії), які перетворюють його почасти в сірку, почасти в сполуки сульфатної кислоти. Ці останні вбираються рослинами, в яких вони становлять матеріал для утворення білкових речовин; тварини ж, живлячись рослинною їжею, разом із нею дістають білки.

Сірчані мінеральні води застосовують для лікування хронічних ревматизмів, сифілісу, різних хвороб серця.

Водень-сульфідом широко користуються в аналітичній хемії.

Крім H_2S , відомі ще й інші сполуки сірки з воднем, а саме: H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , H_2S_5 , H_2S_6 ¹.

КИСНЄВІ СПОЛУКИ СІРКИ

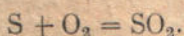
Сірка з киснем утворює кілька сполук, з яких найголовніші є дві такі: 1) сульфит-ангідрид SO_2 , який утворює з водою сульфитну кислоту H_2SO_3 , та 2) сульфат-ангідрид SO_3 , який утворює з водою сульфатну кислоту H_2SO_4 .

¹ Певно встановлені сполуки: H_4S_2 і H_2S_6 .

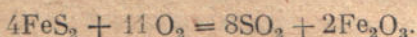
§ 89. Сульфит-ангідрид SO_2 і його властивості. Добування. Сульфит-ангідрид у природі зустрічається лише в вулканічних газах; попадає він у повітря також при згорянні кам'яного вугілля, що має в собі домішки сполуку сірки.

Штучно сульфит-ангідрид добувають:

1. Спалюючи сірку в повітрі або в кисні:

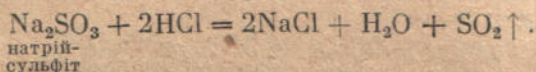


2. Спалюючи сульфіди металів; звичайно спалюють пірит FeS_2 :

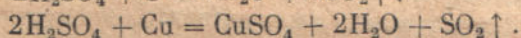
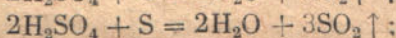
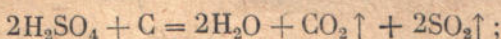


Цей метод застосовують у заводській практиці.

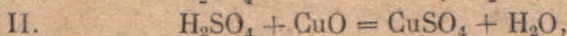
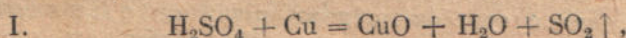
3. Діючи будьякою кислотою на сульфіти:



4. Діючи на сульфатну кислоту H_2SO_4 речовинами (важкими металами, вуглем, сіркою), які можуть відняти від H_2SO_4 кисень:



Остання реакція відбувається за дві фази:

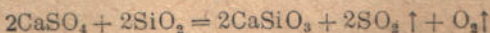


цебо мідь спочатку окиснюється киснем сульфатної кислоти, утворюючи мідь II-оксид CuO , а потім CuO реагує з другою молекулою H_2SO_4 й утворює мідь II-сульфат CuSO_4 .¹

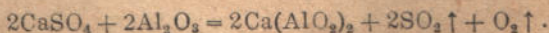
Властивості сульфит-ангідриду. SO_2 — безбарвний газ, більш як у два рази (2,26) важчий за повітря, з дуже задушливим запахом; якщо його охолоджувати, то він легко конденсується в рідину й твердне; дуже легко і в чималій кількості розчиняється у воді (1 об'єм води при 0° розчиняє 80 об'ємів SO_2), при чому вода набуває кислої реакції, бо в ній від сполучення SO_2 з H_2O утворюється сульфитна кислота H_2SO_3 . Отже, SO_2 — кислотний оксид. Сульфит-ангідрид не горить і не підтримує горіння.

В сульфит-ангідриді сірка виявляє не всі свої шість позитивних валентностей, а тільки чотири: тому сульфит-ангідрид SO_2 може

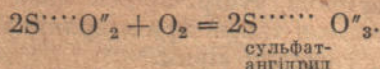
¹ SO_2 можна одержати і з сульфатів, прожарюючи їх у довгих обертових печах з вуглем, кремнеземом або алюміній-оксидом, наприклад:



або



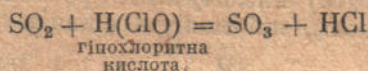
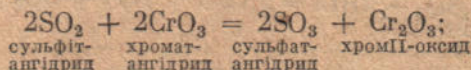
прилучати до себе ще один атом кисню й утворювати SO_3 — сульфат-ангідрид:



При діянні хлору на SO_2 утворюється сульфурил-хлорид SO_2Cl_2 (хлорангідрид сульфатної кислоти) — дуже задушлива, димуча на повітрі рідина, яка в суміші з іншими отруйними речовинами вживалася на війні 1914—1918 рр. Луги розкладають SO_2Cl_2 , і тому являють собою речовину для захисту проти діяння цієї сполуки.

Сульфит-ангідрид може відіймати кисневі атоми від складних сполук, в і д н о в л ю в а т и їх, а сам, значить, о к и с н ю в а т и с ь. Отже, й тут є факт, який потверджує єдиність двох протилежних процесів.

П р и к л а д и:



Галогени окиснюють водний розчин SO_2 (сульфітну кислоту H_2SO_3) в сульфатну кислоту, наприклад:



У багатьох випадках сульфит-ангідрид [діє й як окисник; наприклад, при діянні його на водень-сульфід відбувається така реакція:



тобто водень водень-сульфіду з киснем [утворює воду, а сірка стає електронейтральною, і тому виділяється у вільному стані.

ЗалізоІІ-хлорид FeCl_2 в міцному солянокислому розчині при 95° окиснюється сульфит-ангідридом у залізоІІІ-хлорид FeCl_3 :



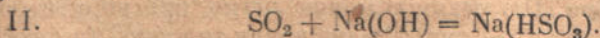
У присутності вологи сульфит-ангідрид легко сполучається з багатьма барвниками і, змінюючи їх склад, знебарвлює їх; через те його вживають для білення (соломи, шерсті, шовку та інших матеріалів). Сульфит-ангідрид, як отруйний газ, вживають для дезинфекції вогких підвалів, льохів, винних бочок (для знищення цвільових грибків), а також у медицині для дезинфекції приміщень після інфекційних захворювань (висипний тиф, скарлатина та ін). У ветеринарній практиці сульфит-ангідридом обкурюють тварин, заражених коростю: коростявий кліщ швидко гине від сульфит-ангідриду.

При вдиханні сульфит-ангідрид дуже вражає слизові оболонки дихальних органів, викликає чхання, кашель та сльози. Найголовніше ж SO_2 використовується для добування сульфатної кислоти.

§ 90. Сульфитна кислота H_2SO_3 відома тільки у водних розчинах. При спробах виділити H_2SO_3 з водних розчинів вона завжди розкладається на воду та SO_2 . Сульфитна кислота — дуже слабка двоосновна кислота. Солі її одержують, діючи SO_2 на гідроксиди металів; наприклад, якщо пропускати SO_2 в розчин ідкого натрію, то реакція відбувається за такими рівняннями:

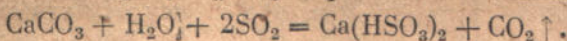


або



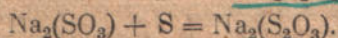
У першому випадку утворюються нормальні солі, так звані сульфіти, а в другому — кислі солі, так звані гідросульфіти.

Пропускаючи SO_2 через зрошуваний водою вапняк (CaCO_3), одержують кальцій-гідросульфит $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, який іде на виготовлення целюлози (сульфитної) з дерева у паперовому виробництві; кальцій-гідросульфит розчиняє домішані до клітковини речовини (лігнін). Кальцій-гідросульфит утворюється за таким рівнянням:



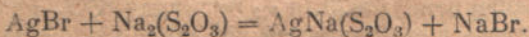
По великих промислових містах, де спалюється багато кам'яного вугілля, яке звичайно має в собі про що вже було сказано раніш, домішки сполук сірки, з димарів разом із димом, виходить SO_2 , що з вологою повітря утворює сульфитну кислоту, яка почасти окиснюється в сульфатну кислоту. Присутні в повітрі H_2SO_3 та H_2SO_4 руйнують діють на споруди з мармуру (CaCO_3), з вапняків, з цинку та інших металів; зрозуміло, що вони нищать і рослини.

Нагрівуючи до кипіння водний розчин Na_2SO_3 з сіркою, одержують натрій-тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за рівнянням:

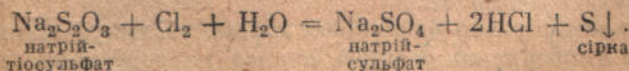


Це сіль тіосульфатної кислоти ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) відома тільки у водних розчинах.

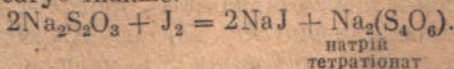
§ 91. Натрій-тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — безбарвна кристалічна речовина, яка добре розчиняється у воді. Водний розчин його широко застосовується в фотографії («фіксаж») для усунення з фотографічної пластинки солей срібла, на які не подіяло світло:



Його ж використовують (див. при хлорі) як «антихлор», цебто речовину, яка заважає руйнівальному діянню хлору; реакція між хлором та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відбувається за таким рівнянням:



Хлор з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реагує інакше:



§ 92. Сульфат-ангідрид SO_3 . Сульфат-ангідрид цікавий як проміжний продукт у виробництві сульфатної кислоти; сульфатна ж кислота є найважливіший продукт в усій так званій основній хемічній промисловості, бо вона становить неодмінний допоміжний матеріал для дуже багатьох різних хемічних виробництв. Саме тому на сульфатну кислоту й буде звернено найбільшу увагу.

Сульфат-ангідрид SO_3 можна добути, безпосередньо сполучаючи сульфит-ангідрид SO_2 з киснем; але ця реакція відбувається дуже повільно. Цю реакцію можна легко прискорити, вводячи в суміш гарячих газів — сульфит-ангідриду та кисню (в техніці замість чистого кисню беруть чисте повітря) — каталізатор (контактну речовину). Як каталізатор беруть дуже подрібнену платину

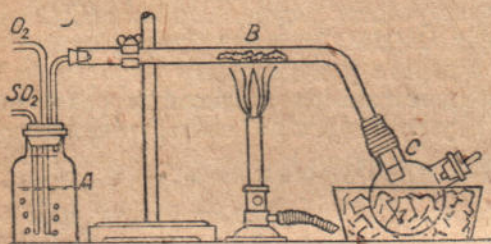
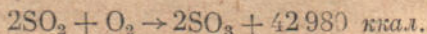


Рис. 52:

(або залізо-III-оксид чи ванадій-V-оксид та ін.); при певній температурі (близько $430-440^\circ$) у присутності каталізатора реакція сполучення SO_2 з киснем відбувається швидко. Чистий SO_3 являє собою рідину, яка закристалізовується близько 17° . На рис. 52 зображено прилад для добування SO_3 з SO_2 . Суху

суміш (пропущену для висушування через міцну сульфатну кислоту) SO_2 та кисню пропускають через скляну туготопку трубку B (рис. 52), в яку вміщено азбест, вкритий дуже подрібненою платиною, нагріваючи до 400° ; одержаний SO_3 збирають у колбу, охолоджувану льодом, де він і осаджується тонким білим порошком, який поступово кристалізується в шовковисті голки.

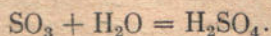
Реакція $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ оборотна. Щоб каталізатор діяв якнайдовший час, SO_2 та повітря попередю очищають від пилу та інших домішок, які можуть отруїти каталізатор. Реакція сполучення SO_2 з киснем відбувається з виділенням тепла:



Зрозуміло, що обернена реакція — розкладу SO_3 на SO_2 та O_2 — повинна відбуватись з вбиранням такої самої кількості тепла. Пригадавши закон Ле-Шательє, легко зрозуміти, що підвищення температури буде зміщувати стан рівноваги в бік розпаду SO_3 . Навпаки, чим нижча буде температура, тим більший процент сульфит-ангідриду сполучатиметься з киснем.

Тому що каталізатор однаковою мірою збільшує швидкість як прямої, так і оберненої реакцій, процес найдоцільніше вести при якнайнижчій температурі. Беручи платину як каталізатор, можна вести процес з достатньою швидкістю при $430-450^\circ$; при цих температурних умовах близько 98% взятого SO_2 можна перетворити в SO_3 . При вищій температурі вихід SO_3 меншає.

§ 93. Сульфатна кислота. Її добування та властивості. Сульфат-ангідрид є кислотним оксидом: сполучаючись з водою, він дає сульфатну кислоту:



Щоб добути сульфатну кислоту, SO_3 розчиняють не безпосередньо у воді (розчинення у воді не відбувається), а в 96—98% H_2SO_4 , яка вбирає в себе SO_3 ; утворюється так званий о л е у м, де б то 100% сульфатна кислота, в якій розчинений сульфат-ангідрид. Розводять одержану сульфатну кислоту відповідною кількістю води, одержують сульфатну кислоту тієї або іншої меншої концентрації.

Описаний вище спосіб добування SO_3 використовують у техніці, добуваючи сульфатну кислоту к о н т а к т н и м методом.

На рис. 53 подано спрощену схему заводу для добування сульфатної кислоти контактним способом системи Герресгоффа-Баєра, вживану в СРСР на нових заводах. На схемі показано, ніби апарати прозорі; це для того, щоб можна було бачити внутрішню їх будову.

Подрібнений пірит (залізний колчедан) завантажують у піратну піч, поділену горизонтальними перегородками на кілька відділів; у центрі цієї печі проходить вісь з гребками, зубці яких поставлено навскіс. Гребки, коли вісь обертається, поперше, перемішують пірит, щоб він цілком згоряв, а подруге, пересувають пірит до центра і тут крізь отвори коло осі (зазор) пірит пересипається в нижчий відділ, де він пересувається назад і знову коло центра провалюється в дальший відділ і т. д.

Назустріч піритові в печі рухається повітря, яке вдувають у піч через отвори внизу її; у кисні повітря пірит горить: вся сірка в ньому згоряє в SO_2 , а залізо згоряє, утворюючи залізоIII-оксид (огарок), який зсипається через отвори в нижньому відділі в підставлену вагонетку.

Утворений у печі сульфит-ангідрид з надвишком повітря йде в пилову камеру (на схемі камера Коттрелля), де й звільняється від пилу.

З пилової камери газу йдуть у холодильник, де вони, проходячи трубками, які омиває зокола холодна вода, охолоджуються. З холодильника газу проходить попереду через три (на схемі одна) башти, в яких вони промиваються розведеною сульфатною кислотою, а далі через три фільтри (на схемі один) з ґратками, на яких насипано кокс, і тут звільняються від захоплених дрібних бризок сульфатної кислоти. В дальшій башті газу висушуються концентрованою сульфатною кислотою. Далі встановлено вентилятор-компресор, який протягує газу через усю систему апаратів. Пройшовши потім через теплообмінник і нагрівшись у ньому до певної температури (нагрівати треба тільки на початку пускання системи в хід, а потім нагрівання йде від тепла, яке виділяється під час самої реакції, де б то від тепла гарячих газів, які виходять з контактного апарата, при чому самі газу, виходячи, охолоджуються, а це теж має велике значення), газу йдуть далі в контактний апарат, де на ґратчастих перегородках уміщений каталізатор.

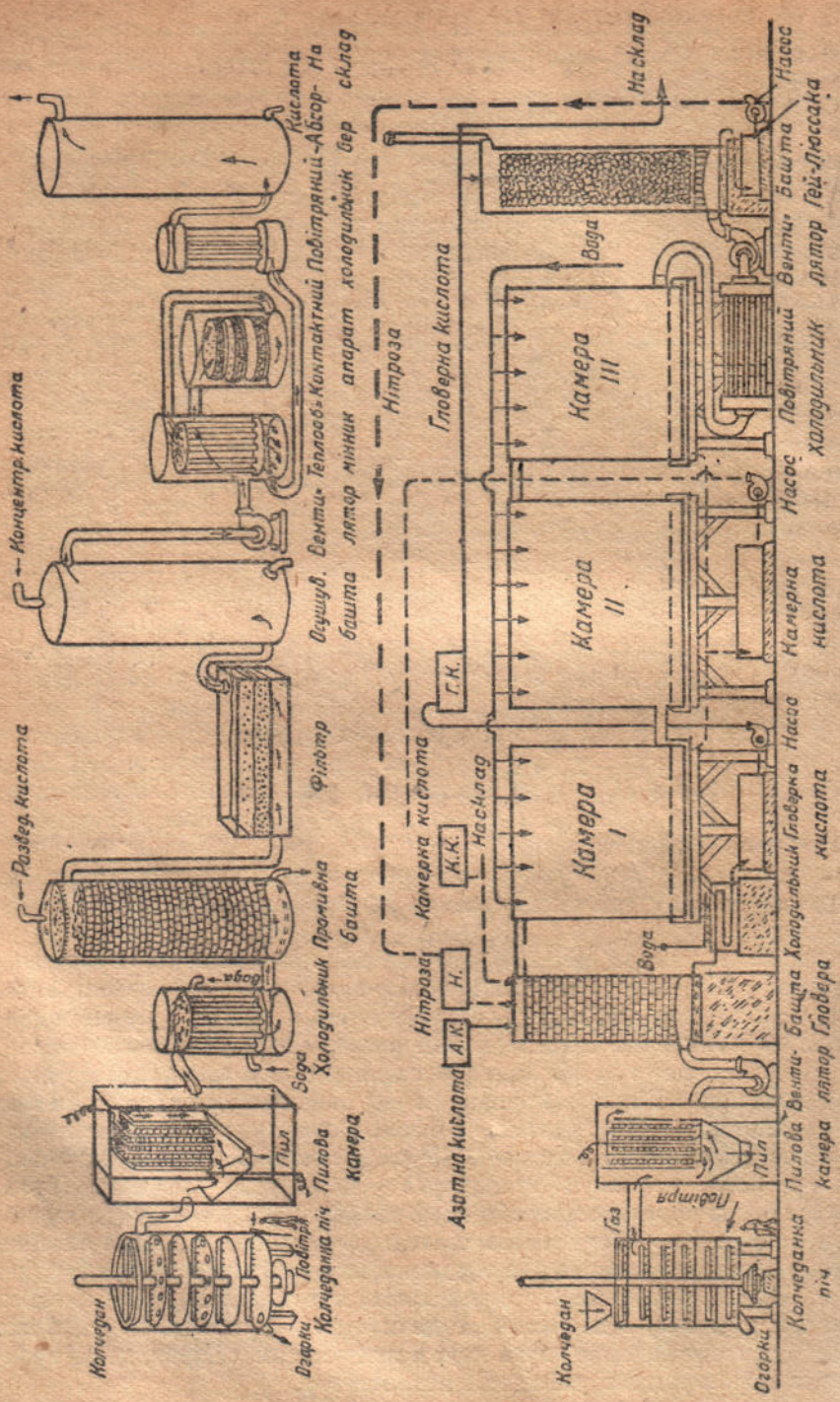


Рис. 53—54.

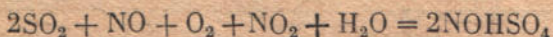
З контактного апарата газу, які містять у собі SO_3 , проходять у теплообмінник, де трохи охолоджуються: остаточно їх охолоджують, пропускаючи ще через трубчастий холодильник, що охолоджується навколишнім повітрям. З холодильника газу йдуть в останню башту, в якій назустріч газам тече 96—98% сульфатна кислота; розчиняючись у ній, SO_3 і утворює 100% сульфатну кислоту або моногідрат: моногідрат теж може розчинити в собі SO_3 і утворювати о л е у м — димучу сульфатну кислоту, яка, маючи в собі великий надвишок SO_3 (40—80%), при звичайній температурі являє собою вже кристалічну масу.

Олеум зберігають у залізних бочках або баках.

Частина апаратури в описаному виробництві, де рухаються в о л о г і газу і де можлива присутність розведеної сульфатної кислоти, роблять із свинцю; там же, де йдуть сухі газу та міцна сульфатна кислота, використовують дешевий матеріал — залізо.

Поруч з контактним способом є й інший, старіший метод добування сульфатної кислоти, який звать камерним методом, бо процес ведуть у свинцевих камерах (свинець найменше піддається діянню сульфатної кислоти).

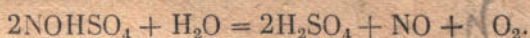
У камеру впускають: попереду очищені сульфит-ангідрид, кисень (повітря), оксиди азоту та воду. Основний хімічний процес, який відбувається в камерах, полягає в безперестанному утворенні та розкладі нітрозилсульфатної кислоти, NOHSO_4 . Гадають, що нітрозилсульфатна кислота утворюється в наслідок таких реакцій:



або



Утворена нітрозилсульфатна кислота, реагуючи з надвишком води, тут таки в камерах розкладається, виділяючи оксиди азоту та утворюючи сульфатну кислоту:



Отже, при цій реакції знову звільняються оксиди азоту, які знову можуть стати до реакції з сульфит-ангідридом, киснем та водою. Іншими словами, нітрозилсульфатна кислота є проміжний продукт; оксиди ж азоту можна вважати за к а т а л і з а т о р ¹.

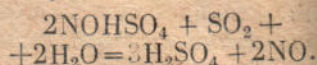
Щоб процес ішов безперервно, треба 1) вловити оксиди азоту, які виходять з камер, 2) знову впустити їх у камеру. Перше завдання розв'язують тим, що газ, який виходить із камер, пропускають у високі башти Гей-Люссака. В них назустріч течії газів летиться дощем сульфатна кислота. При цьому оксиди азоту реагують з сульфатною кислотою, утворюючи вже відому нам нітрозилсульфатну кислоту.

¹ Наведену теорію камерного процесу подав Лунге. Є й інші теорії камерного процесу. Всі теорії докладно розглядається в курсах «Хімічна технологія».

Нітрозилсульфатна кислота розчиняється в надвишку сульфатної кислоти. Такий розчин зветься нітросою.

Нітросою перекачують в інші башти — башти Гловера. Ці башти стоять на шляху, яким суміш сульфит-ангідриду з повітрям

іде в камери. Суміш увиходить у башти знизу, а згори летить нітросою. Частина сульфит-ангідриду, реагуючи з нітрозилсульфатною кислотою, утворює оксиди азоту та сульфатну кислоту:



Оксиди азоту, сульфит-ангідрид та повітря ідуть у камери. Таким способом розв'язується й друге завдання. Сульфатна кислота, утворена

в гловерових баштах, дуже забруднена домішками. Вона має назву гловерової кислоти. Частину її перекачують на башту Гей-Люссака, частина йде на продаж. Розміщення всіх апаратів при камерному процесі зображено на схемі (рис. 54).

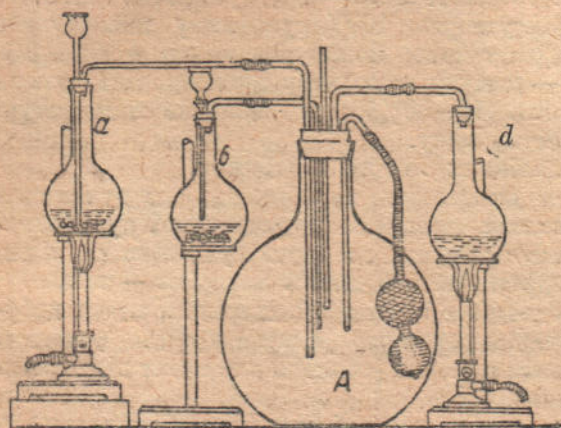


Рис. 55.

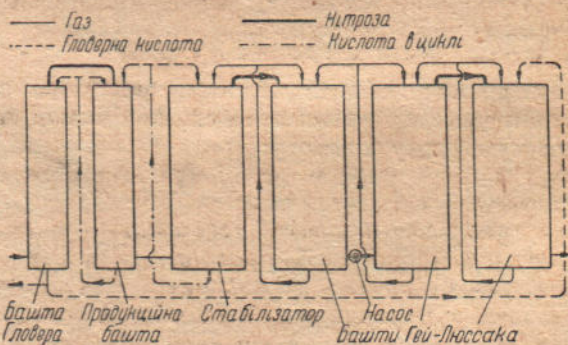


Рис. 54

Добування сульфатної кислоти камерним способом можна відтворити в такому приладі (рис. 55). В колбі *a* добувають сульфит-ангідрид, діючи H_2SO_4 на Cu , а в колбі *b* добувають азот(II)-оксид, діючи нітратною кислотою на мідь. У колбі *d* кипить вода, пару якої разом із SO_2 та NO впускають у балон *A*, де вони, зустрічаючи кисень повітря, яке вдувають з допомогою гумового нагнічувального балона, утворюють H_2SO_4 .

Процес у камерах відбувається виділенням великої кількості тепла, а це зменшує концентрацію газів у камерах і тим сповільнює процес утворення сульфатної кислоти; щоб усунути це небажане явище, останнім часом, замість великих чотирикутних камер роблять камери менших розмірів, які мають вигляд зрізаних конусів, і охолоджують їх зокола водою.

Тепер дедалі частіше від камер переходять до баштової системи. На рис. 56 зображено схему баштової установки Петерсена. Система ця обгрунтована на принципі подрібнення газової течії SO_2 при одночасному зрошуванні насадкою, якою заповнені башти, на застосуванні великих кількостей високопроцентної нітрози. Башту Гловера у цій системі заповнюють п'ятигранними карбованими призмами, а башти Гей-Люссака — дрібнозернистим кварцем, від чого SO_2 , нітроза та оксиди азоту тісніше між собою стикаються і більш енергійно реагують, а це дає змогу прискорити рух газів.

За Петерсеном газ, пройшовши пилову камеру, попадає, як і в камерному процесі, в башту Гловера, а з неї в подібну ж башту, яку називають «продукційною»; потім вони йдуть у третю башту, в так званий «стабілізатор», і далі прямують у три башти Гей-Люссака; кожна башта зрошується окремо. Процес відбувається так енергійно, що найбільше сульфатної кислоти (мало не 70%) утворюється вже в башті Гловера; у продукційній башті її утворюється близько 30%, а на стабілізатор припадає щонайбільше з 10% цієї продукції. Концентрація одержуваної кислоти близько 78%, і кислота виходить дуже чиста.

Баштовий спосіб проти камерного має такі переваги:

- 1) процес утворення сульфатної кислоти відбувається швидше;
- 2) кислота виходить чистіша;
- 3) менше витрачається нітратної кислоти;
- 4) на устаткування баштової системи свинцю йде менше, ніж на устаткування камер, а це значно зменшує капітальні витрати на спорудження заводів.

Крім того, баштова система дає добрі наслідки й при роботі з газами, які мають у собі мало SO_2 ¹.

У камерах сульфатну кислоту одержують з концентрацією від 62,5 до 67%, останні ж 35,5—33% припадають на воду. Багато такої кислоти йде для виготовлення з фосфоритів суперфосфатів, для виготовлення різних купоросів, використовується у текстильній промисловості та ін. Багато ж виробництв потребує міцнішої сульфатної кислоти.

Щоб одержати більш концентровану сульфатну кислоту, її випарюють або переганяють у спеціальних апаратах (апарат Кесслера та ін.). Випарювання звичайно закінчують, коли концентрація кислоти доходить 94—97%; така кислота йде в продаж під назвою купоросного масла. Перегнана сульфатна кислота (вона кипить при 330°) містить у собі 98,5% H_2SO_4 та 1,5% води і має щитому вагу

¹ Тепер пробують будувати башти без свинцевого кожуха, а також замінити нітратну кислоту оксидами азоту, які одержують, окиснюючи вугілля.

1,842, цебто мало не вдвоє густіша води. Щоб добути 100% H_2SO_4 , до перегнаної кислоти додають SO_3 , який сполучається з водою, що залишилась у ній; 100% кислота зветься моногідратом. У моногідраті можна ще розчинити SO_3 , і така сульфатна кислота зветься олеумом.

Хемічні властивості сульфатної кислоти. Сульфатна кислота є сильна двоосновна кислота, яка може утворювати і нормальні (сульфати) і кислі (гідросульфати) солі; наприклад, Na_2SO_4 — нормальна сіль, натрій-сульфат, NaHSO_4 — кисла сіль, натрій-гідросульфат.

Сульфати звичайно дуже тривкі, наприклад, гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4 , магній-сульфат MgSO_4 , глауберова сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та ін. Сульфати трапляються в природі в дуже великій кількості. Більшість із них розчиняється у воді. Якщо прожарювати сульфати з вуглем, то вони перетворюються в сульфіди, наприклад:



Якщо діяти на деякі метали розведеною сульфатною кислотою, то з неї виділяється водень, іншими словами, водневі іони сульфатної кислоти окиснюють ці метали, відбираючи від них валентні електрони, при чому метали перетворюються в катіони; зрозуміло, що самі водневі іони при цьому відновлюються у водневі атоми. Інші ж метали водню з H_2SO_4 не виділяють. Концентрація сульфатна кислота звичайно окиснює такі метали, сама відновлюючись при цьому в сульфітну кислоту (дав. реакцію з міддю при добуванні SO_2), цебто шестивалентна сірка (в H_2SO_4) відбирає від металів їх валентні електрони, і через це її валентність меншає до 4 (в H_2SO_3); метали ж, окиснившись, стають катіонами.

Сульфатна кислота енергійно сполучається з водою, утворюючи різні гідрати, наприклад $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ін.; при цьому виділяється так багато тепла, що вода може закипіти. Розчиняючи сульфатну кислоту у воді, лити треба кислоту у воду, а не навпаки.

На властивості сульфатної кислоти енергійно сполучатись з водою обґрунтовано застосування її для сушіння газів, для сушіння речовин в ексикаторах (закритих посудинах); в щоденному житті — для вбирання вологи — купоросне масло ставлять у склянках на зиму між рамами. Сульфатна кислота може віднімати елементи води від багатьох сполук, особливо від органічних, якщо до їх складу увіходять водень та кисень, наприклад від спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, від цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, від целюлози $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; цукор та дерево від діяння міцної сульфатної кислоти обуглюються. Через малу леткість цієї кислоти її широко використовують для добування багатьох інших кислот, наприклад хлоридної, нітратної, фосфатної, водень-сульфіду та ін. із їх солей.

Світовий добуток сульфатної кислоти за останні роки дійшов 15—16 млн. т, з яких близько 70% виробляється камерним способом, а близько 30% — контактним. Найбільше сульфатної кислоти

виробляють США. В СРСР в 1931 р. її було вироблено 450 000 т¹, після чого виробництво сульфатної кислоти зростало рік-у-рік і в 1937 р. повинно дорівнювати 2030 млн. тонн.

Основна маса (понад 50%) сульфатної кислоти йде на виготовлення фосфорних мінеральних добрив (суперфосфатів) та амонійсульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — цих найважливіших факторів у справі підвищення врожайності. Крім того, сульфатна кислота потрібна для виготовлення різних сульфатів, добування кислот, наприклад хлоридної та нітратної, для очищення гасу й мінеральних олій, для добування з сала стеарину, для добування ефіру з спирту, для перетворення крохмалю в цукор — глюкозу, при готуванні патоки, виготовленні барвників і т. д.

Особливо велике значення міцна сульфатна кислота має ще у військовій справі та в гірництві для виготовлення таких вибухових речовин, як динаміт, піроксилін та інші.

Під час війни в 1914—1918 рр. використовувалась одна з похідних сульфатної кислоти, а саме хлорсульфонова кислота SO_2ONCl , яку добувають, діючи HCl на SO_3 . Це безбарвна рідина, яка дуже димить на повітрі, стикаючись з вологою; вона дуже задушлива, роз'їдає шкіру, а також і метали; її можна використовувати для утворення димових заслон.

Докладно застосування сульфатної кислоти показано на діаграмі (рис. 57), взятій із «Курса химической технологии минеральных веществ» П. М. Лук'янова.

Збільшення виробництва сульфатної кислоти в СРСР почалося з 1923—24 р., коли стали відновлювати старі, здебільшого перед тим законсервовані, установки та пускати їх в експлуатацію. В 1927/28 р. усі старі заводи почали працювати. В 1925—26 р. почали будувати нову — першу баштову систему на Полесьькому заводі; того ж таки року було встановлено контактну систему на Бондюжському заводі. З 1927 р. було розпочато будівництво нових сульфатнокислотних заводів з великою продукційною потужністю, при чому, будували переважно баштові установки системи Петерсена. Тепер потужні сульфатнокислотні установки працюють на заводах: Константинівському, Одеському, Чорноріченському, Вінницькому, Тентелевському, Пермському, Шелковському, Березниківському, Калітінському, Невському, Воскресенському, Бобринівському, Актюбінському та ін. Всього наприкінці 1932 р. працювало 47 заводів з 28 камерними установками, з 40 контактними і з 20 баштовими. Спільна їх потужність дорівнює 1 000 000 т. За останні п'ять років потужність заводів взагалі збільшилась у 5 разів. На нових заводах введено потужні (від 8 до 20 т) печі, електричні пилоочишувачі Коттрелля; для перекачування кислоти, замість попередніх систем Монтежу, які працювали стисненим повітрям і мали дуже малий коефіцієнт корисної роботи, введено відцентрові насоси і т. д. Заводи тепер працюють на своїх, переважно уральських колчеданах

¹ Для порівняння зазначимо, що в 1913 р. у колишній Росії було вироблено 166 000 т.

(а раніш багато заводів працювало на імпортованому колчедані); крім того, почали використовувати дармову сировину, що раніш випускалась у повітря і заражувала його — газу металургійних печей

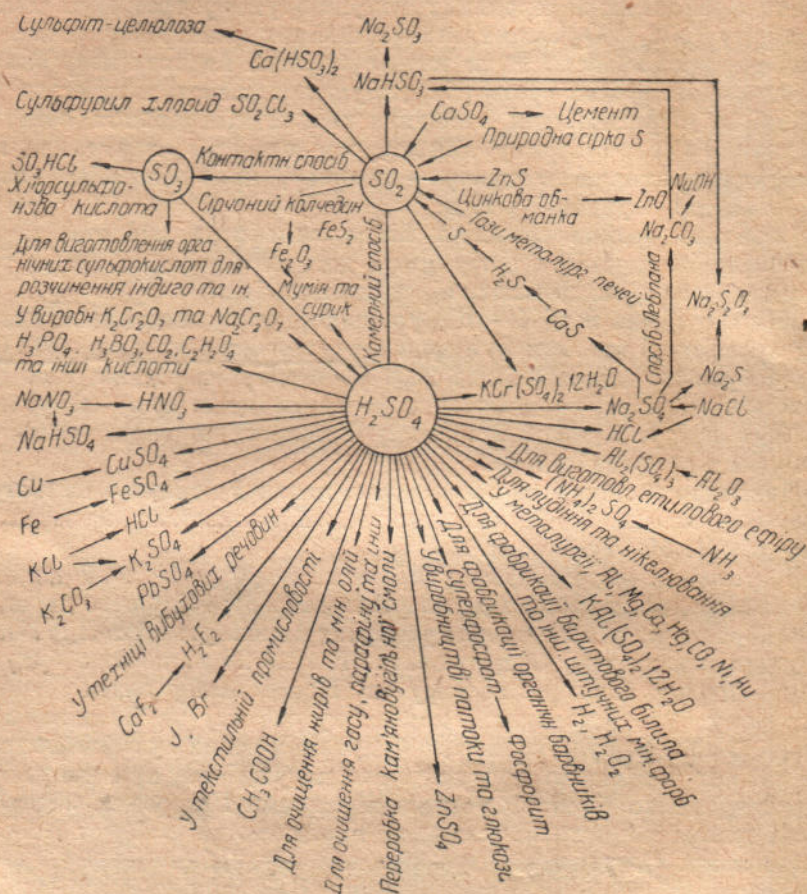
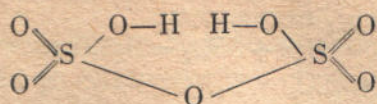


Рис. 57.

які мають у своєму складі і SO₂, вихідний продукт для добування H₂SO₄. Почали ще утилізувати, як сировину, флотаційні відходи, які лишаються після збагачення сульфідних мідних та мідно-цинкових руд, а також і вуглецеві колчедани, які супроводять кам'яне вугілля. Недавно виявлені великі запаси сірки в Середньоволзькому краї, певна річ, відіграють дуже велику роль в економіці та географії сульфатнокислотної промисловості.

§ 94. Інші кисневмісні сполуки сірки. Крім вищеописаних сполук, які містять у собі кисень, сірка має й інші. Найважливіші з них такі:

1. Піросульфатна кислота, інакше — димуча сульфатна кислота $H_2S_2O_7$, яку одержують, розчиняючи SO_3 у моногідраті. Це кристалічна речовина, яка топиться при 35° і має питому вагу 1,85—1,9. Піросульфатна кислота — двоосновна. Її структура така:



Солі піросульфатної кислоти — піросульфати — одержують, сильно нагріваючи гідросульфати, наприклад:



розчиняючись у воді, піросульфати знову перетворюються в гідро-сульфати. Як сама піросульфатна кислота, так і піросульфати в ед нагрівання розкладаються, виділяючи сульфат-ангідрид SO_3 , який енергійно окиснює, з чого часто і користуються в лабораторіях.

2. Гіпосульфатна кислота $H_2S_2O_4$. У вільному стані її не виділено, вона відома тільки у водному розчині. Натрій-гіпосульфат добувають електролізом натрій-гідросульфиту $NaHSO_3$; у суміші з формаліном (CH_2O) ця сіль дуже стійка. У продажу такі суміші відомі під назвами: ронгаліт, гіралгіт, ерадит та ін. Їх широко використовують як відновників при фарбуванні тканин індиго та іншими «кубовими барвниками».

3. Персульфатна кислота $H_2S_2O_8$. Її одержують при електролізі охолодженої 50% сульфатної кислоти; вона відома лише в дуже розведених водних розчинах. Калій-персульфат добре добувати, діючи вільним фтором (він відіграє роль окисника) на калій-гідросульфат, при чому реакція іде за рівнянням:



Персульфатній кислоті відповідає ангідрид S_2O_7 — пероксид сірки, який одержують, діючи тихим розрядом на суміш сульфит-ангідриду з киснем або діючи H_2O_2 на H_2SO_4 :



У водних розчинах і сама персульфатна кислота і персульфати розкладаються з виділенням кисню ($2K_2S_2O_8 + 2H_2O = 4KHSO_4 + O_2 \uparrow$); а тому їх і вживають як сильних окисників.

4. Є ще моноперсульфатна кислота складу H_2SO_5 .

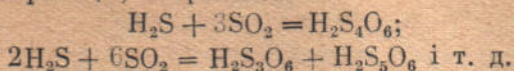
5. Сірка утворює ще багато кислот, відомих під загальною назвою політіонових кислот. До них належать:

дитіонова кислота	$H_2S_2O_6$
тритіонова кислота	$H_2S_3O_6$
тетратіонова кислота	$H_2S_4O_6$
пентатіонова кислота	$H_2S_5O_6$
гексатіонова кислота	$H_2S_6O_6$

¹ Наведену реакцію тепер заперечують, і питання про існування оксиду S_2O_7 , треба вважати за нерозв'язане. Можливо, що це є суміш SO_3 та SO_4 або S_2O_8 .

Ці кислоти легко розкладаються й відомі лише у розведених водних розчинах їх солей.

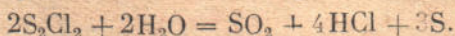
Вони утворюються одночасно, якщо пропускати в воду по черзі SO_2 та H_2S : тут, поруч з реакцією $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$, відбуваються й інші реакції, наприклад:



§ 95. Сполуки сірки з іншими металоїдами. Сірка сполучається з галогенними елементами. З цих сполук ми розглянемо тільки хлориди, бо броміди та йодиди багато де чим повторюють їх властивості.

З хлором сірка утворює три сполуки: S_2Cl_2 , SCl_2 та SCl_4 , з яких тільки перша має деяку стійкість.

Сірка-моноклорид S_2Cl_2 (молекулярна вага $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 135,92$) одержують, пропускаючи струмінь сухого хлору через розтоплену сірку, і збирають в охолоджуваному приймачі. Вона являє собою червонувато-жовту рідину гострого запаху, яка кипить при $+138^\circ$ і має питому вагу 1,68 при 0° . Густина пари дорівнює 67, що відповідає молекулярній формулі S_2Cl_2 . Сірка-моноклорид дуже димить у вологому повітрі й розкладається на SO_2 , HCl та S :



Вона легко розчиняє сірку (до 66%). Цей розчин застосовують для вулканізації каучуку.

Сірка ІV-хлорид SCl_4 (молекулярна вага = 173,86) існує тільки при температурі нижчій за 0° . Добувають сірка ІV-хлорид насиченням сірка І-хлориду хлором при -30° . Дисоціює на S_2Cl_2 та хлор.

З азотом сірка очевидно утворює кілька сполук. З них найдокладніше вивчено сірка-нітрид складу N_4S_3 , яку одержують, діючи аміонаком на сірка ІІ-хлорид. Сірка-нітрид є тверда речовина оранжево-жовтого кольору, яка топиться при 179° , а при вищих температурах вибухає; від води розкладається, утворюючи амоній-тіосульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ та амоній-тригіонат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6$.

СЕЛЕН І ТЕЛУР

§ 96. Селен і телур, їх добування та властивості. Селен і телур є аналоги сірки і багато чим повторюють властивості сірки. Вони в природі звичайно зустрічаються разом з сульфідами; належать до порівняно рідких елементів. Селен Se (від грецького слова $\sigma\epsilon\lambda\eta\eta$ — місяць) добувають із його оксиду SeO_2 , який разом із SO_2 утворюється при облажованні піритів, при чому SeO_2 від діяння SO_2 відновлюється у вільний селен, який і збирається в камерному пілу; піл збовтують з водою і пропускають хлор, який окиснює селен у селенатну кислоту H_2SeO_4 ; цю останню випарюють і потім, щоб відновити її в селенітну кислоту H_2SeO_3 , нагрівають з хлоридною кислотою і відновлюють сульфит-ангідридом до селену.

Селен відомий у трьох алотропічних відмінах: 1) аморфний селен, який буває: а) скловидним та б) червоним, 2) моноклінічний металоїдний селен та 3) гексагональний металічний селен. Селен при $220,2^{\circ}$ топиться й при 688° кипить, перетворюючись у темно-жовту пару.

Оригінальна властивість селену це те, що його електропровідність змінюється точно пропорціонально силі світла; тому селен застосовують для конструювання фотометрів та фотофонів. Ця властивість залежить від існування двох відмін металічного селену — α -селену, який мало проводить електрику, і β -селену, який добре проводить електрику; при зміні сили світла одна відміна перетворюється в другу.

Селен забарвлює скло в рожевий колір, а тому його широко використовують у скляному виробництві, головним чином для маскування звичайного зеленуватого забарвлення скла, що залежить від домішки сполук заліза.

З воднем селен утворює газоподібний водень-селенід H_2Se , який дуже погано тхне, отруйний і властивостями подібний до водень-сульфіду. Його розчин у воді являє собою слабку кислоту, від якої одержано різні солі (селеніди). З металами селен сполучається і безпосередньо.

На повітрі селен горить (але важче за сірку), утворюючи селеніт-ангідрид SeO_2 , що має вигляд білої кристалічної речовини, яка розчиняється у воді й утворює дуже слабку двоосновну селенітну кислоту H_2SeO_3 .

Окиснюючись, селеніт-ангідрид очевидно переходить у селенат-ангідрид SeO_3 , ще й досі не одержаний, та в двоосновну селенатну кислоту H_2SeO_4 — тверду безбарвну речовину.

Всі кисневі сполуки селену своїми властивостями схожі на кисневі сполуки сірки. Селен має і сполуки з хлором Se_2Cl_2 та з азотом Se_3N_4 .

Телур (від латинського слова tellus — земля). Телур Te зустрічається в природі, увіходячи до складу телуридних металів, і самородний; його добувають із залишків після витоплення бісмуту з руд. На зовнішній вигляд чистий телур — кристалічна крихка сріблястобіла речовина з металічним блиском; добре проводить електричний струм; є й аморфна відміна; отруйний. Хімічними властивостями він дуже близький до селену, а значить, і до сірки. З воднем він утворює газоподібний водень-телурид H_2Te , який надзвичайно погано тхне і являє собою слабку кислоту, що утворює солі; з металами він утворює телуриди; на повітрі, хоч і важко, але горить, утворюючи телурит-ангідрид TeO_2 , який має і кислотної і основні властивості. Телуритну кислоту H_2TeO_3 , яка йому відповідає, одержують, діючи водою на $TeCl_4$. Є й телуратна кислота H_2TeO_4 ; вона дуже слабка і від нагрівання легко виділяє воду, утворюючи телурат-ангідрид TeO_3 .

Сполуки телуру з галогенами тривкіші, ніж відповідні сполуки сірки та селену; відомі $TeCl_2$, $TeCl_4$ та ін.; з азотом одержано сполуку Te_3N_4 .

Телур застосовують для виготовлення стовпів, які мають великий опір, а також у фотографії, в скляному та фарфоровому виробництвах.

§ 97. Узагальнення. Щоб ще більше закріпити в пам'яті ті правильності, які зустрілись у шостій групі періодичної системи, нижче наведено порівняльну таблицю властивостей розглянутих нами елементів цієї групи та їх водневих і кисневих сполук.

Порівняльна таблиця властивостей елементів шостої групи та їх сполук

Хімічний символ	O	S	Se	Te
Атомна вага	16	32,06	79,2	127,5
Порядковий номер	8	16	34	52
Питома вага	1,27	1,92	4,82	6,25
Температура кипіння	-183,0°	+444,6°	668°	1390°
» топлення	-218,4°	+119,2°	220,2°	452,5°
Колір	безбарвний	жовтий	червоний та темно-сірий	сріблясто-металічний
Зовнішній вигляд	газ	тверді речовини		
Число електронів у зовнішньому шарі	шість електронів			
Максимальна валентність позитивна	—	6	6	6
Максимальна валентність негативна	2	2	2	2
Типові водневі сполуки	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Хімічний характер водневих сполук	нейтральні.		слабкі кислоти	
Кисневі сполуки	—	{ SO ₂ SO ₃	{ SeO ₂ SeO ₃	{ TeO ₂ TeO ₃
Хімічний характер оксидів	—	{ кислотні H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄	{ (TeO ₂ амфотерний) H ₂ SeO ₃ H ₂ SeO ₄	{ H ₂ TeO ₃ H ₂ TeO ₄
Найголовніші кислоти	—	{ H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄	{ H ₂ SeO ₃ H ₂ SeO ₄	{ H ₂ TeO ₃ H ₂ TeO ₄

Розглядаючи таблицю, треба звернути увагу ось на що:

1. Усі атоми цих елементів мають по шість електронів у зовнішньому шарі; тому позитивна валентність їх дорівнює шести, а негативна — двом. Через це вони мають однакового типу формули молекул кисневих сполук (RO₂ та RO₃), водневих (RH₂), а також і інших.

2. Кисневі сполуки всіх цих елементів кислотні (за винятком TeO₂) і в усіх кислоти двоосновні. Водневі сполуки, за винятком нейтральної води, в присутності води мають слабкі кислотні властивості. В зазначених моментах — їх єдність.

Відмінність і тут (подібно до того, як це було в VII групі) зв'язана з різним числом планетарних електронів у їх атомах (інакше — з зарядом їх ядер). Правильності у зміні властивостей є такі: 1) З фізичного погляду із зростанням заряду ядра від кисню до телуру збільшуються питома вага, температура топлення та кипіння, колір стає дедалі менш світлий; щодо зовнішнього вигляду, то від газоподібного кисню зміни приводять до твердого з металічним блиском телуру. 2) З хімічного погляду із збільшенням порядкового номера від кисню до телуру здатність прилучати електрони слабшає, змен-

шуться і тривкість водневих сполук, а також і сполук з металами, і разом із цим слабшанням зростає здатність виявляти позитивну валентність (втрачати електрони): окисна їх здатність від кисню до телуру меншає.

Практичні заняття

А. Сірка

Спроба 88. Суху пробірку до половини наповнити потовченою грудковою сіркою і, тримаючи пробірку руками, повільно поступово нагрівати її, спостерігаючи зміну кольору та в'язкості сірки. Нагрівати до кипіння, а далі, припинивши нагрівання, дати пробірці остигати і продовжувати ті самі спостереження, які було зроблено при нагріванні.

Спроба 89. Знову нагріти (тепер уже можна швидше) сірку в пробірці, спочатку тільки до розтоплення, і вилити трохи розтопленої сірки у воду; рештку сірки довести до кипіння і рідку сірку обережно, тонким струменем вилити в холодну (краще з снігом) воду. Сірка при цьому може спалахнути біля отвору пробірки від дотику з киснем повітря; для спроби це горіння ніякого особливого значення не має, а тому виливання сірки у воду треба продовжувати. Порівняти властивості сірки, вилитої у воду при температурі топлення, до властивостей сірки, вилитої у воду при температурі кипіння. Другу сірку — еластичну — зберегти до другого дня і порівняти її властивості до властивостей, спостережених напередодні під час спроби.

Спроба 90. У фарфоровий тигель до верху насипати сірки, і, поставивши його на триніжок, нагрівати, аж поки сірка розтопиться; після цього дати сірці охолонути, аж поки на її поверхні з'явиться корка; корку проткнути скляною паличкою і, захопивши тигель щипцями, вилити з нього всю рідку сірку, яка ще не встигла затвердіти. Розглянути і описати кристали (призми) сірки, які утворились на стінках тигля.

Спроба 91. У пробірку покласти сірчаного цвіту заввишки з ніготь і туди ж додати до половини пробірки вуглець-сульфіду (вогню поблизу не повиню бути: вуглець-сульфід CS_2 дуже леткий і швидко займається) і збовтувати, аж поки розчиниться сірка; потім рідину відфільтрувати крізь сухий фільтр у фарфорову чашку і залишити її у витяжній шафі (нагрівати не треба!). Коли рідина випарує, розглянути впалі кристали (октаедри) сірки.

Спроба 92. Знов у пробірку насипати сірки, закріпити пробірку в штативі і нагрівати, аж поки сірка закипить; у пару кип'ячої сірки внести листочок міді, захопивши його щипцями. Звернути увагу на хід реакції й виразити її рівнянням.

Спроба 93. Пригадати спробу сполучення сірки з залізом. З 30 г заліза та 16 г сірки приготувати залізоII-сульфід.

Б. Водень-сульфід та сульфіді (солі водень-сульфіду)

Спроба 94. Узяти пробірку й підібрати до неї дві пробки: одну з прямою, трохи відтягнутою на кінці, трубкою, яка проходить крізь неї, а другу з трубкою, зігнутою так, щоб через неї можна було відвести H_2S у пробірку з водою.

Насипати в пробірку трохи одержаного залізоII-сульфіду, облити його розведеною хлоридною кислотою (міцну хлоридну кислоту розвести вдвоє водою) і заткнути пробкою з прямою трубкою. Упевнитись (обережно понюхати) запаху, що виділяється газ, який неприємно тхне. Написати рівняння реакції.

Спроба 95. Коли почне енергійно виділятися газ, запалити його біля кінця трубки (раніш, ніж буде витиснено з пробірки повітря, запалювати не можна, бо суміш H_2S з повітрям дасть вибух!). Звернути увагу на колір полум'я й написати реакцію повного горіння H_2S .

Спроба 96. Внести в полум'я запаленого водень-сульфіду холодну чисту фарфорову чашку; пояснити, від чого з'являється на ній жовта плівка; написати реакцію неповного згоряння H_2S .

Одержати над полум'ям запаленого водень-сульфіду: а) сухий стакан; пояснити спостережене; б) намочений водою синій лакмусовий папірець; пояснити, яка причина, що він почервонів.

Спроба 97. Покласти в пробірку нову порцію залізоII-сульфіду і, додавши хлоридної кислоти, заткнути пробірку пробкою з зігнутою газовідвідною трубкою; H_2S , який при цьому виділяється, пропустити в пробірку з водою й приготувати таким способом сірководневу воду.

Спробувати сірководневу воду синім лакмусовим папірцем і зробити висновок про властивості розчину водень-сульфіду у воді.

Спроба 98. Виготовлення сульфідів: налити в 5 пробірок не більш як $\frac{1}{2}$ їх об'єму таких розчинів солей: 1) $Zn^{++}(SO_4)^{--}$, 2) $Cd^{++}(SO_4)^{--}$, 3) $Cu^{++}(SO_4)^{--}$, 4) $Sb^{+++} \cdot 3Cl^-$ та 5) $Pb^{++} \cdot 2(NO_3)^{-}$ і до кожного розчину додати сірководневої води на об'єм стільки саме, скільки взято розчину солі. Написати рівняння реакцій, які при цьому відбуваються, звернувши увагу на колір одержаних сполук.

Спроба 99. Дати осадом осісти на дно пробірок і обережно злити з них рідину; після цього до осадів додати пороху нітратної кислоти HNO_3 . Відзначити те, що при цьому відбувається, звернувши увагу на водень-сульфід, який при цьому виділяється; написати рівняння реакцій розчинення сульфідів металів в HNO_3 .

Спроба 100. Намочити смужку фільтрувального паперу або білу тканину розчином свічче-ацетату і повісити її донебудь на лабораторному столі. Папірець швидко потемніє або навіть стане зовсім чорним. Від чого це?

Спроба 101. У водний розчин калій-перманганату $KMnO_4$ пропустити струмінь H_2S , або додати сірководневої води. Відзначити спостережене і зробити висновок про виявлену в цій реакції властивість водень-сульфіду.

В. Кисневі сполуки сірки

Спроба 102. Сульфід-ангідрид SO_2 та сульфідна кислота H_2SO_3 . У залізну ложечку з довгою ручкою покласти трохи сірчавого пвіту, запалити сірку на полум'ї пальника і ложечку з горющою сіркою внести в банку (звернути увагу на запах утворюваного газу), на дно якої налито трохи води. Коли сірка згорить, ложечку треба вийняти, банку заткнути пробкою і сильно збовтати. Одержаний розчин налити у дві пробірки і спробувати рідину синім лакмусом, розчином фуксину та порошком магнію. Написати рівняння реакцій: 1) горіння сірки, 2) взаємного діяння між SO_2 та водою і 3) діяння магнію на сульфідну кислоту.

Спроба 103. У пробірку з пробкою та газовідвідною трубкою насипати з 5 г Na_2SO_3 , додати (у витяжній шафі) до цієї солі трохи ($\frac{1}{2}$ пробірки) розведеної хлоридної кислоти (рівняння реакції), зібрати газ, який при цьому виділяється, попереду в суху пробірку (як тримати пробірку: чи догори дном, чи вниз?), а потім у пробірку, налиту до половини розведеним розчином індиго. Коли суха пробірка наповниться сульфід-ангідридом, заткнути її пальцем і, повернувши її до горидном, занурити у воду; від водою відігнати палець від отвору пробірки і спостерігати те, що відбувається. Пояснити спостережене. Воду, яка увійшла в пробірку, спробувати за вказівками попередньої спроби.

Спроба 104. Вимивши і висушивши пробірку з газовідвідною трубкою від попередньої спроби (а ще зручніше, взявши невеличку колбочку з пробкою та газовідвідною трубкою), покласти в неї трохи мідних стружок і облити (у витяжній шафі) їх міцною сульфатною кислотою; закріпити пробірку в штативі і злегка нагрівати. Газ, який при цьому виділяється, зібрати попереду в пробірку з водою, забарвленою синім лакмусом. Після того, як лакмус почервонів, перенести газовідвідну трубку в пробірку з бромною водою і пропускати газ до знебарвлення

води (пояснити, написавши рівняння реакцій). Потім пропустити SO_2 в пробірку з розчином йоду в розчині калій-йодиду (пояснити спостережене); нарешті, пропустити SO_2 в пробірку з сірководневою водою; яка відбудеться реакція (рівняння) і яка тверда речовина виділяється з розчину?

На підставі усіх проведених спроб стисло відзначити в робочому журналі: 1) три способи добування SO_2 , 2) спосіб добування розчину H_2SO_4 і 3) властивості сульфатної кислоти та, особливо, її відновні властивості, а також і окиснювальну здатність.

С п р о б а 105. Якщо буде можливо, принесіть у лабораторію червоні квітки (наприклад червону троянду) і зробіть таку спробу: пустіть на квітку струмінь SO_2 (або попередно зберіть SO_2 в банку і туди покладіть троянду); коли вся квітка побілє, діткніться до її пелюсточок паличкою, умоченою в розведену хлоридну кислоту: червоний колір відновиться; після цього всю троянду занурте в розведену хлоридну кислоту, і троянда знову вся стане червона.

С п р о б а 106. Сульфатна кислота H_2SO_4 . Під керуванням викладача зладьте прилад (див. рис. 55) для добування сульфатної кислоти камерним способом і добудьте її.

С п р о б а 107. Властивості сульфатної кислоти. Для спроб треба взяти або приготовлену вами кислоту або, краще, лабораторну, міцну. а) Налити $\frac{1}{2}$ пробірки води і в неї (обережно!) додати 1—2 см³ міцної сульфатної кислоти (купоросного масла). Як зміниться температура? Чому не можна воду вливати в міцну кислоту?

С п р о б а 108. б) Налити $\frac{1}{3}$ пробірки міцної H_2SO_4 і занурити в неї скінку. Чому вона почорніє? (див. текст).

С п р о б а 109. в) Насипати $\frac{1}{3}$ пробірки цукрового піску, додати краплин з 5 води, прилити туди ж міцної сульфатної кислоти і все перемішати склянкою паличкою. Спостерігати поступове почорніння цукру й здимання утвореного вугля; звернути увагу на запах газу, що при цьому виділяється (який це газ?). Поясніть спостережене.

С п р о б а 110. г) Спробувати діяння сульфатної (розведеної) кислоти на синій лакмусовий папірець. д) Пригадати діяння $2\text{H}^+ \cdot (\text{SO}_4)^{2-}$ на Zn (добування водню), на Cu (добування SO_2).

С п р о б а 111. Спробувати діяння $2\text{H}^+ \cdot (\text{SO}_4)^{2-}$ на солі: $\text{NaCl} \cdot \text{Fe}^2+\text{S}$, $\text{Na}(\text{NO}_2)$, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$.

С п р о б а 112. Провести реакції, які вказують на окисну властивість H_2SO_4 , з вуглем, сіркою.

С п р о б а 113. Реакції на сульфатну кислоту (точніше на іон SO_4^{2-}); у дві пробірки налити потроху розчинів $\text{Ba}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ та $\text{Pb}^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ і додати до них розведеної сульфатної кислоти. Написати реакції, підкресливши, що саме випало в осад.

Контрольні запитання

1. Що є спільне у властивостях самих елементів шостої групи та їх водневих сполук і елементів сьомої групи та їх водневих сполук і чим це пояснюється?

2. Чим відрізняються елементи шостої групи та їх водневі сполуки від таких самих сьомої групи?

3. В якому напрямі взагалі відбулась зміна числа електронів у зовнішній оболонці атомів елементів шостої групи проти сьомої групи?

4. У чому виявляється особлива близькість хемічних властивостей кисню та сірки? Наведіть фактичні дані.

5. Чим з хемічного погляду відрізняється вода від інших водневих сполук елементів шостої групи?

6. Дано 10 см³ H_2S ; скільки кубічних сантиметрів кисню потрібно, щоб цілком його спалити? Відповідь: 15 см³.

7. Який об'єм повітря потрібний для того, щоб спалити 1 г сірки? Відповідь: 3,5 л.

8. Скільки треба взяти залізоII-сульфіду та хлоридної кислоти (розрахувати на HCl), щоб одержати 17 г водень-сульфіду? Відповідь: FeS — 44 г, HCl — 36 г.

9. Зіставте між собою оксиди та кислоти сірки, в яких вона чотири-валентна, з оксидами та кислотами, в яких вона шестивалентна, і вкажіть, як вплинуло на хемічні властивості підвищення валентності?

10. Чому SO_2 реагує переважно як відновник, а не як окисник?

11. Чому не пропонується спосіб добування сульфатної кислоти з сульфатів (наприклад з CaSO_4) іншими кислотами?

12. Пригадайте всі ті випадки (в курсі), де в реакціях добування рідких речовин вживалось сульфатну кислоту; чому саме брали II, а не хлоридну і не нітратну (сильніші) кислоти?

13. Який об'єм повітря потрібний, щоб спалити 2 г сірки в SO_2 ? Відповідь: 7 л.

14. Чому дорівнює один грамеквівалент сульфатної кислоти? Відповідь: 49 г.

15. Скільки грамів H_2SO_4 містять у собі 50 см³ N/2 розчину II? Відповідь: 1,225 г.

16. Чим пояснити існування гідросульфатів?

17. Яка різниця в діянні міцної й розведеної сульфатної кислоти?

18. Пригадайте з курсу всі кислоти, не виділені у вільному стані, а відомі лише у водних розчинах та в солях.

Додаткова література

1. Щербakov, Сера, «Нерудные ископаемые», т. II.
 2. Лукьянов, Курс химической технологии минеральных веществ, т. I.
 3. Ост, Химическая технология.
 4. Лукьянов, Производство серной кислоты. Контактный метод.
-

РОЗДІЛ XIII

ГРУПА АЗОТУ. НУЛЬОВА ГРУПА. ІНЕРТНІ ГАЗИ. ПОВІТРЯ

§ 98. Загальна характеристика п'ятої групи. П'ята група періодичної системи має в собі такі схожі між собою елементи: азот N, фосфор P, арсен As, сурму Sb та бісмут Bi.

Атоми всіх цих елементів у зовнішньому шарі мають по п'ять валентних електронів; значить, максимальна позитивна їх валентність дорівнює п'яти; вищий їх оксид має склад R_2O_5 . Негативна їх валентність, як додаткова до позитивної валентності до восьми, дорівнює трьом і загальна формула їх водневих сполук RH_3 .

Легкість виявлення позитивної або негативної валентності залежить від порядкового номера елементу; в міру більшання цього останнього (від азоту до бісмуту) меншає здатність прилучати електрони, цебто здатність виявляти негативну валентність, і більшає здатність втрачати електрони, цебто більшає здатність виявляти позитивну валентність. Це останнє особливо яскраво виявляється у найважчого з цих елементів — бісмуту, який вже звичайно й відносять до металів; тим часом азот, фосфор та арсен вважають металоїдами. Щодо сурми, то вона є амфотерний елемент.

АЗОТ

§ 99. Азот у природі, його добування та властивості. Азот (у перекладі — неживий) є головна складова частина повітря; на об'єм його — 78,13%, а на вагу — 75,55%; увиходить він до складу селітр, наприклад чилійської селітри $NaNO_3$; він є постійною складовою частиною білкових речовин рослинних та тваринних організмів.

У повітрі вільний азот під впливом електричних розрядів частково переходить у складні сполуки з киснем, які з вологою повітря утворюють нітратну та нітритну кислоти і з дощовою водою попадають у ґрунт, де вони утворюють солі, а з ґрунту солі попадають у рослини. Засвоєння азоту цими останніми і відбувається через ці складні сполуки. Тільки деякі родини бобових рослин (конюшина, вика, горох, лупин та ін.) можуть засвоювати вільний азот з повітря безпосередньо при участі мікроорганізмів, які розвиваються на їхньому корінні.

У повітрі ж утворюється, щоправда в невеликій кількості, сполука азоту з воднем (амоніак), який теж з дощем попадає в ґрунт.

Проте, хоч азот повітря й витрачається на утворення зазначених сполук, загальна його кількість у повітрі лишається незмінною,

бо в природі відбувається і обернений процес, який поповнює значений убуток азоту. Про цей процес буде сказано далі.

Азот повітря являє собою головне запасне джерело всього азоту, потрібного для рослинного й тваринного життя, а також, як побачимо далі, і для азотної хемічної промисловості.

Чистий азот добувають, нагріваючи амоній-нітрит (рис. 58) або суміш NaNO_2 та NH_4Cl :

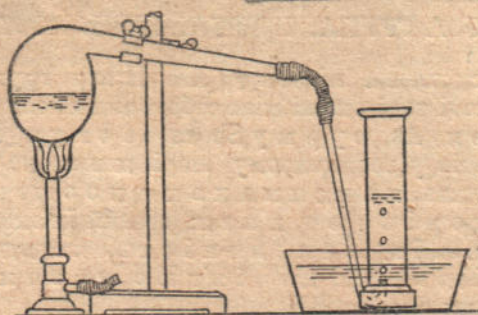
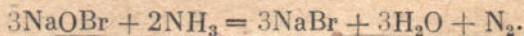


Рис. 58.



Рис. 59.

Азот можна також добути, діючи амоніаком (NH_3) на солі гіпохлоритної (HClO) або гіпобромитної (HBrO) кислоти. Діючи на кубики, спресовані з білизняного вапна, в кішовому апараті міцним розчином амоніаку, одержують рівномірний струмінь азоту. Особливо легко ця реакція відбувається між натрій-гіпобромітом (NaOBr) та амоніаком. Цю реакцію можна зобразити так:



З повітря азот (нечистий) можна одержати, усуваючи інші складові частини (водяну пару, карбонат-ангідрид та кисень), для чого пропускають певний об'єм повітря через відповідні вбирники; водяну пару вбирають міцною сульфатною кислотою, карбонат-ангідрид (вуглекислий газ) — лугом, а кисень — розжареними металами, наприклад міддю; азот у цих умовах не реагує з цими речовинами.

У лабораторії спробу відділення азоту від кисню повітря можна провести так: у чашечку, яка плаває на воді, кладуть грудочку фосфору і накривають скляним ковпаком; дотикаючись кризь отвір, який затикається пробкою, нагрітим дротом до фосфору, запалюють його, при чому він сполучається з киснем, а азот (а разом із ним і вуглекислий газ, водяна пара та інші складові частини повітря) лишається вільним. Якщо після спроби вміст ковпака охолодити до попередньої температури, то вода в ньому підніметься і займе близько $\frac{1}{5}$ частини його (рис. 59).

У техніці азот добувають із рідкого повітря, про що докладніше буде сказано в § 101.

Азот — безбарвний газ, без запаху і смаку, трохи легший повітря (густина його відносно повітря 0,969); якщо дуже знижувати температуру та збільшувати тиск, то він спершу скраплюється, утворюючи безбарвну рідину, а потім перетворюється в тверду снігоподібну масу; азот мало розчинний у воді: кожні 100 об'ємів води розчиняють тільки 1,6 об'єму азоту.

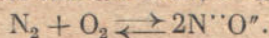
Хоч азот стоїть у тому самому ряді, в якому стоять і такі дуже енергійні елементи, як фтор та кисень, але він різко відрізняється від них здатністю реагувати при звичайних умовах: при звичайній температурі азот не реагує з жодним елементом.

При високих же температурах азот безпосередньо сполучається з багатьма металами, утворюючи нітриди: наприклад з літієм (Li_3N), з магнієм (Mg_3N_2), з кальцієм (Ca_3N_2) і з деякими металоїдами, наприклад з бором (BN); при високій температурі і великому тиску азот сполучається з воднем, утворюючи амоніак (NH_3). В усіх цих реакціях з металами азот відіграє роль окисника, цебто, відіймаючи три електрони від атома металу або від атомів водню, прилучає їх до свого атома, наприклад:



При температурі вольтової дуги азот горить у кисні, утворюючи з ним сполуку NO .

У цій реакції азот сам окиснюється, а значить, діє як відновник:



Молекула азоту N_2 дуже тривка при звичайній температурі, але розпадається при іскрових розрядах. Сполук, які містять у собі азот, надзвичайно багато і, як далі побачимо, ці сполуки мають надзвичайно велике значення, а тому введення азоту повітря в складні сполуки є одною з найважливіших проблем для всього людства.

НУЛЬОВА ГРУПА

§ 100. Інертні гази. До 1894 року азот, одержаний з повітря, вважали цілком чистим азотом. Тим часом було відомо, що азот, добутий з NH_4NO_2 , легший від азоту, одержаного з повітря: 1 л азоту з NH_4NO_2 важить 1,2505 г, а 1 л повітряного азоту важить 1,2572 г. На цю різницю в третьому десятковому знакові в 1894 р. і звернули увагу англійські вчені Рамзай та Релей; вони припустили, що ця різниця у вазі залежить від домішки до азоту повітря якогось важчого газу.

Щоб перевірити своє припущення, вони зробили таку спробу: певний об'єм азоту, одержаного з повітря, вони пропускали через розжарену трубку, наповнену металами магнієм та літієм, з якими, як було вже сказано, азот утворює певні сполуки. Виявилось, що, хоч скільки разів повторювати цю спробу, в сполуку з магнієм та літієм увиходить не весь взятий об'єм азоту; частина його (близько 1% об'ємом, або 1,3% вагою) з магнієм та літієм не сполучається. Ця частина була важча азоту: 1 л цього залишку важив 1,7818 г; спектр його відрізняється від спектра азоту. Найхарактер-

нішою хемічною відміною цього газу в його повна інертність: він ні при яких умовах ні з чим не реагує.

Так була відкрита ця важка домішка до повітряного азоту і, разом із тим, встановлено було, що цей газ не схожий на жодний з відомих уже елементів, тобто він є новий елемент. За цілковиту інертність цього відкритого елемента автори назвали його аргоном, що в перекладі й означає «недіяльний».

Протягом часу між 1894 та 1898 рр., після того, як було вироблено метод швидкого скраплювання повітря (див. «Повітря»), у повітрі було відкрито ще чотири інертні газоподібні елементи: гелій (Клеве), криптон, ксенон та неон (Траверс).

Усі ці елементи є в безмірно малих кількостях: кожний з них має свою густину і свій спектр, відмінні від інших; з хемічного ж погляду всі вони однакові тим, що всі цілком інертні, ні з чим не реагують, цебто і не втрачають своїх електронів і не віднімають їх від атомів інших елементів.

Пізніше ці інертні гази було знайдено і в деяких мінералах, наприклад в ураніті, клеветі та ін. Виділяють їх з цих мінералів, дуже прожарюючи їх з сульфатною кислотою. Гелій в Америці (в Техасі) виділяють у заводських кількостях з деяких джерел.

Один із цих інертних газів — гелій — ще в 1868 р. відкрив Лок'єр за спектром у фотосфері сонця, від ім'я якого (геліос — сонце) він і дістав свою назву.

Коли було вивчено радіоактивні речовини, то виявилось, що так звані α -промені, які з них виділяються, складаються з частинок гелію.

Крім того, радіоактивні речовини дають газоподібний продукт, який спочатку було названо еманациєю, а пізніше перейменовано в радон (Rd); цей газоподібний елемент також є неактивний і його прилучили до групи інертних газів.

Як видно з таблиці (197 стор.), властивості цих елементів змінюються послідовно — в міру збільшення порядкового номера: константи їх зростають разом із збільшенням цього останнього.

Атомні ваги їх є середні між атомними вагами елементів (галогенів) сьомої групи та елементів (лужних металів) першої групи (див. періодичну систему).

Структура їх атомів теж однакова щодо числа електронів у зовнішньому шарі: всі вони мають по вісім електронів. А від цього, як уже було сказано, і залежить найбільша тривкість атомів та їх інертність. Схема будови атомів інертних газів, за Стонером та Свінне, така (Я — ядро):

Гелій	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон
(Я) 2	(Я) 2,8	(Я) 2,8,8	(Я) 2,8,18,8	(Я) 2,8,18,18,8

Інертні гази природно поставлені в одну групу, в так звану нульову групу, бо вони не виявляють жодної валентності, або, що є те саме, їх валентність дорівнює нулеві¹.

¹ Тепер досліджують сполуки інертних газів з водою: з нею вони утворюють певні гідрати. Крім того, досліджують одержані при -190° сполуки гелію з ртуттю, вольфрамом, сіркою та ін.

У наведеній нижче таблиці подано властивості інертних газів:

Назва	Порядковий номер	Атомна вага	Густина	Темп. кип. в °С	Темп. топл. в °С	Приблизний вміст у 100 об'ємах повітря
			(Н=1)			
He	2	4	1,99	-268,91	-271,9 ¹	$\frac{1}{1\ 000\ 000}$
Ne	10	20,18	10,0	-245,93	-248,7	$\frac{1}{40\ 000}$
Ar	18	39,94	19,95	-185,8	-190,0	$\frac{1}{100}$
Kr	36	83,7	41,46	-157	-152,9	$\frac{1}{1\ 000\ 000}$
Xe	54	131,3	65,1	-107,1	-111,5	$\frac{1}{70\ 000\ 000}$
Rd	86	222	109,9	-65	-71,	—

З усіх інертних газів найраніше почали практично застосовувати гелій, аргон та неон. Гелієм наповнюють аеростати й дирижаблі. Водень, що його раніш вживали для цього, дуже небезпечний з погляду пожежі; при застосуванні гелію небезпека пожежі цілком відпадає. Підймальна сила гелію тільки в два рази менша за підймальну силу водню.

А р г о н застосовують для виготовлення жарових ламп. Металева нитка, розжарена в присутності кисню повітря, швидко перегорє, а тому з електричних ламп повітря викачують. Але розжарювання в порожняві призводить до розпорощення металу. Вводять газ (аргон), цілком інертний, який має незначну теплопровідність, запобігають розпорощенню металу і тим збільшують час роботи лампи, підсилюють розжарення нитки, а, значить, збільшують кількість світла.

Н е о н досить добре проводить електричний струм. Трубки з неоном, коли через них проходить струм, світяться гарним червоним світлом. Ними користуються для світлових ефектів та реклам. Неонові лампи, особливо злагоджені, використовують на аеропляках, бо вони дають світло, на промені якого нічні тумани майже не впливають.

¹ Каммерлінг Оннес, зменшуючи тиск у посудині з гелієм швидким затгуванням його пари, знизив температуру до $-272,18^{\circ}$; до останнього часу це була найнижча з одержаних температур; гелій при цій температурі лишався рідким. У 1926 р. у цій же лабораторії Кеєзові вдалось одержати гелій у твердому стані під тиском у 26 ат; при цих умовах гелій розтоплювався при -272° .

Тепер у «лабораторії холоду» в Лейдені вже вдалось одержати температуру $-272,92^{\circ}$ С. В СРСР лабораторія низьких температур є в Харкові в Українському фізико-технічному інституті.

ПОВІТРЯ

§ 101. Склад повітря і його властивості. Крім азоту, кисню та інертних газів, до складу повітря, як постійні складові частини увіходять: вуглекислий газ, водяна пара, озон, водень-пероксид, водень. У шарах повітря, близьких до землі, є пил, мікроорганізми та інші випадкові домішки.

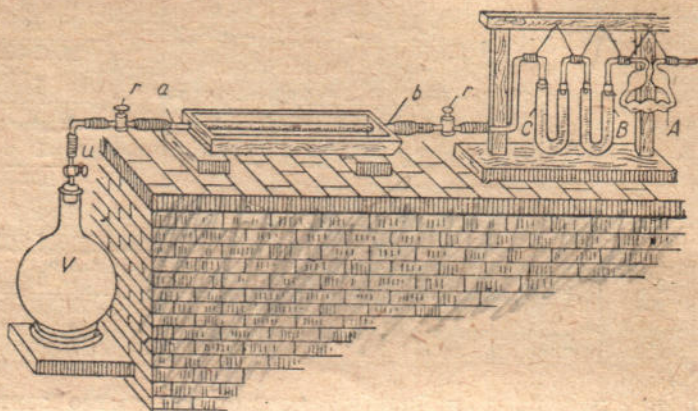


Рис. 60.

Вперше повний аналіз повітря зробив Лавуаз'є; пізніше Дюма та Буссенго виробили точніший метод аналізу повітря. Прилад для такого аналізу (рис. 60) складається з таких частин: А — апарат, наповнений H_2SO_4 для вбирання H_2O з повітря; В та С — трубки з КОН для вбирання CO_2 ; ab — трубка, наповнена мідними стружками, які при розжарюванні вберуть усеє кисень повітря, і, нарешті, V — балон, де збереться неувібраний азот, який залишиться. З балона перед спробою викачують усе повітря, і всі прилади зважують. Потім відкривають крани τ та u , від чого туди увіходить повільно повітря, яке втрачає по дорозі одну по одній свої складові частини. Коли весь балон наповниться азотом, спробу припиняють і прилади ще раз зважують. Збільшення ваги вкаже на вагу увібраних CO_2 , H_2O , O_2 та N_2 .

Аналіз як за цим методом, так і за іншими пізнішими методами, дав такі результати:

Постійні складові частини	На вагу в 1 м^3	На вагу в %	На об'єм в 1 м^3	На об'єм в %
Азот N_2	975,80	75,55	780,2	78,13
Кисень O_2	299,84	23,10	209,9	20,9
Аргон Ar	16,76	1,30	9,4	0,93
Вуглекислий газ CO_2 . .	0,59	0,049	0,3	0,03
Водень H_2	0,01	0,001	0,1	0,01
Разом	1293,00	100	1 000	100

Вміст інших складових частин повітря непостійний: більш постійна з них є водяна пара (в середньому близько 0,84% на вагу).

Наведені дані аналізів стосуються повітря, яке є поблизу земної поверхні. В міру віддалення від неї склад повітря змінюється.

Повітря, як відомо, є газ, у тонких шарах безбарвний, а в великих масах блакитний; він не має ні запаху, ні смаку; густина його відносно водню дорівнює 14,435. Один літр повітря при 0° та 760 мм важить 1,293 г.

З хемічного погляду повітря являє собою не хемічну сполуку, а суміш газів, що можна бачити з таких даних:

1. Речовини в ньому змішані не в атомних відношеннях, і кількісне їх співвідношення не точно постійне, як це потрібно для хемічних сполук.

2. Кожний газ, який увиходить до складу повітря, зберігає всі свої властивості, наприклад температуру кипіння (скраплення), свою розчинність у воді, здатність реагувати з іншими речовинами.

3. Якщо штучно змішати гази, які увиходять до складу повітря, то не виділяється й не вбирається тепло, цебто в цьому випадку очевидно внутрішній стан газів не змінюється, а, виходить, відбувається тільки процес змішування.

При тискові 39 ат та при температурі нижчій 140° (це критична температура повітря) повітря скраплюється, утворюючи рідину, яка кипить при атмосферному тискові при — 192°.

Принцип добування рідкого повітря тепер полягає ось у чому: всякий газ, попередю стиснений, при своєму дальшому розширенні дуже охолоджується: якщо тиск меншає на 1 ат, то газ охолоджується на 1/4°. В машині Лінде, яку застосовують для скраплення повітря, це останнє попередю стискають до 200 ат, а потім його спрямовують у простір з тиском у 20 ат. Зменшення тиску на 180 ат утворить охолодження на 45°. Таке охолоджене повітря спрямовують залі трубою, яка оточує трубу, що підводить повітря, назустріч новим порціям стисненого до 200 ат повітря, при чому ці останні значайно охолоджуються. Це охолоджене повітря, попадаючи в простір з 20 ат тиску, охолоджується ще дужче.

Пройшовши такою системою труб кілька разів, повітря охолоджується до — 180° і при 20 ат стає рідким.

Цей процес відбувається так швидко, що з допомогою великих машин протягом однієї години можна одержати близько 150 кг рідкого повітря.

Тому що повітря становить суміш різних газів, то вони скраплюються при різних температурах і такі складові частини, як водяна пара та вуглекислий газ, швидко стають не тільки рідкими, але й твердими, від чого одержане рідке повітря становить каламутну рідину. Її фільтрують через звичайний фільтр і дістають уже цілком прозору рідину синюватого кольору, яка являє собою суміш азоту, кисню та інертних газів. Цю рідку суміш зберігають звичайно в посудинах Дьюара—з подвійними стінками, між якими закачано повітря (рис. 61); ці посудини затикають не пробкою, а ватою (бо рідке повітря весь час випаровується). Разом із

випаровуванням частини рідкого повітря рідина, що залишається, дуже охолоджується, а від цього сповільнюється випаровування; з цієї причини в посудинах Дьюара рідке повітря може зберігатись досить довго. Під час випаровування спочатку виділяється азот (при -192°), потім аргон та інші інертні гази (близько -186°) і останнім — кисень (при $-182,5^{\circ}$).

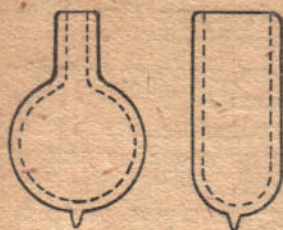


Рис. 61.

Випаровуючи рідке повітря, в промисловості одержують і азот і кисень.

Рідким повітрям часто користуються як охолодною сумішшю для робіт при низьких температурах; у рідкому повітрі досить легко твердне багато газів, наприклад CO_2 , H_2S , Cl_2 та ін; швидко замерзає ртуть, спирт; такі еластичні речовини, як каучук, стають твердими та крихкими.

Рідке повітря, яке має в собі концентрований кисень і являє собою речовину, що легко переходить у стан газу, використовують для висадних робіт, наприклад у гірництві, а також у будівництві.

Повітря для земної кулі та її населення має дуже велике значення. Воно, насамперед, потрібне для підтримування життя на землі; саме слово *атмосфера* означає — сфера дихання: потрібний для дихання кисень постачає повітря. Цікаво зіставити наведений у таблиці (в процентах) склад вдихуваного та видихуваного повітря.

Складові частини	Склад вдихуваного повітря (на об'єм)	Склад видихуваного повітря (на об'єм)	Зміни в складі повітря
Азот	78,13	78,13	0
Кисень	20,9	16,03	- 4,87
Аргон	0,93	0,93	0
Вуглекислий газ	0,03	4,90	+ 4,87
Водяна пара	0,84	майже насичений водяною паром	дуже велике збільшення

З таблиці видно, що азот та аргон не беруть ніякої участі в акті дихання; кисню витрачається мало не 5% вдихуваного повітря, а вуглекислого газу видихається приблизно в 163 рази більше, ніж вдихається; дуже багато видихається й водяної пари.

Всяке звичайне горіння, як відомо, теж потребує повітря (його кисню). Продукти горіння попадають знову в повітря, забруднюючи його. Повітря поблизу земної поверхні забруднюють і мінеральний пил і мікроорганізми, серед яких часто трапляються й інфекційні.

З вищесказаного зрозумілі турботи про чистоту повітря, про його дезинфекцію та добру вентиляцію будинків.

Наявність тієї або іншої кількості вологи теж має велике значення: кількість вологи в значній мірі залежить від температури:

зимом повітря сухіше, ніж літом. Зайва вологість повітря, а також і надмірна сухість його, згубно позначаються і на організмах і на різних матеріалах.

Повітря має для нашої планети ще й таке дуже велике значення: воно має здатність добре пропускати світлові сонячні промені і мало пропускати теплові промені; світло, увібрane землею поверхнею, перетворюється в тепло, яке й затримується повітрям поблизу землі. Якби не було повітря, то зміни температури на земній кулі денної та нічної були б дуже різкі. В правильності цього можна легко переконатись: на високих (в 3—4 км над рівнем моря) горах, де повітря вже досить розріджене, такі температурні зміни вже дуже помітні.

Повітря захищає істот, які живуть на землі, від тих уламків (метеоритів) світових тіл, які потрапляють з світового простору в сферу притягання землі. В наслідок тертя їх об газову повітряну оболонку вони розжарюються до свічення й здебільшого розпоршуються раніше, ніж долітають до землі; якщо деякі метеорити й досягають до землі, то швидкість їх падання дуже зменшується повітрям. Якби повітря навколо землі не було, то руйнівальне діяння метеоритів було б дуже значне.

Говорячи про значення повітря для земної кулі, ми вказували, що такі його складові частини, як кисень, а почасти й азот, зазнають кількісних змін: кисень та азот витрачаються, а вуглекислий газ скупчується. Однак, довготривалі спостереження за складом повітря показують, що цей склад дуже постійний. Очевидно, що в природі відбуваються процеси, які поповнюють убуток кисню та азоту, і процеси, які зменшують кількість вуглекислого газу, що надходить у повітря (при диханні та горінні речовин, які мають у собі вуглець), та які утворюють тим кругообіг речовин.

Докладніше про цей кругообіг говориться у відповідних розділах. Тут же треба стисло зазначити, що убуток кисню в повітрі поповнює рослинний світ, він же споживає й зайвий вуглекислий газ: зелене листя рослини засвоює вуглекислий газ, переробляючи його вуглець у крохмаль, цукор та білки, а кисень знову повертає в повітря.

СПОЛУКИ АЗОТУ З ВОДНЕМ

§ 102. Амоніак NH_3 . Амоніак є типова (за типом NH_3) воднева сполука азоту, яка має, як побачимо далі, велике промислове значення; через те на нього й треба звернути серйозну увагу. У природі амоніак утворюється при гнитті органічних сполук, які мають у собі азот, наприклад білкових речовин, при загниванні сечі та ін.

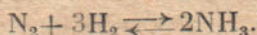
У великій кількості амоніак виділяється з кам'яного вугілля, якщо його прожарювати в особливій будови печах без доступу повітря, інакше — при сухому перегоні вугілля. Майже виключно цим способом і добували до останнього часу амоніак у промисловості: суміш газів (разом з іншими і світільний газ), яка виходить з коксувальних печей, промивали, пропускаючи через воду, в якій амоніак (та амонійні солі) і розчинявся; з цієї амоніакової води,

нагриваючи її з вапном, виділяли амоніак у стані газу. За цим методом і тепер одержують дуже багато амоніаку.

На території теперішнього СРСР під час останньої війни на коксувальних заводах перероблялось близько 4 млн. *t* кам'яного вугілля й добувалось 12—16 тис. *t* амоніаку.

Останніми роками коксувальна промисловість дуже розвинулась і добування амоніаку теж дуже збільшилось. Але, хоч яке велике було це збільшення, одержувані кількості амоніаку все таки не могли цілком задовольнити попиту на нього, і хеміки розробили кілька нових методів використання азоту повітря. Перетворення азоту повітря у зв'язаний азот його сполук звється ф і к с а ц і в о а з о т у.

Давно вже відомо, що азот з воднем може сполучатись безпосередньо під впливом електричних іскор або при підвищеній температурі та при збільшеному тискові за рівнянням:



Як показують стрілки, ця реакція оборотна, а в оборотних реакціях, як це було з'ясовано, рано чи пізно настане рухома хемічна рівновага, цебто такий стан, коли протягом даного часу утворюється стільки молекул амоніаку, скільки їх за цей самий час розпадається; отже, в апараті в кожний момент будуть три гази: азот N_2 , водень H_2 та амоніак NH_3 . Кількості їх різко змінюються при зміні температури. Спроба показує, що при 27° зазначена суміш, в якій настала рівновага, має в собі амоніаку 98,5% за об'ємом, при 327° — тільки вже 8,7%, а при 927° — 0,024%. Згідно з цими даними реакцію треба б вести при низьких температурах. Але з економічного погляду це невигідно, бо процес утворення амоніаку відбувається надзвичайно повільно.

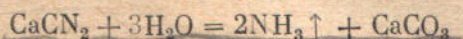
Швидкість реакції, як відомо, можна збільшувати, вводячи каталізатор; ним і користуються в цьому методі. Крім того, щоб збільшити вихід амоніаку, застосовують ще й великі тиски. З наведеного вище рівняння видно, що з одного об'єму азоту та трьох об'ємів водню утворюються два об'єми амоніаку, цебто об'єм при утворенні амоніаку зменшується вдвоє, а тому що при цьому меншає і число молекул у взятому об'ємі, то меншає й тиск. Пригадавши закон Ле-Шательє, легко зрозуміти, що збільшення тиску при цій реакції допомагатиме збільшенню виходу амоніаку. Вплив температури та тиску на вихід амоніаку при синтезі його з азоту та водню можна бачити з наведеної нижче таблиці (вихід амоніаку показано в процентах).

Температура	Тиск (<i>ат</i>)			
	1	50	100	200
300	2,2	32,8	52,1	62,8
500	0,13	3,6	10,4	17,6
700	0,02	0,7	2,1	4,1
900	0,007	0,2	0,7	1,3

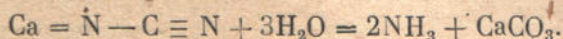
Заводський метод добування NH_3 з N_2 та H_2 вперше розробили німецький хемік Габер та інженер Бош. За цим методом процес ведуть при 400° під тиском у 200 *ат*. у присутності каталізатора. Вихід амоніаку при цих умовах становив близько 13% теоретичного.

Французський хемік Клод довів тиск до 1000 *at* при температурі 600°, при чому вихід амоніаку підвищився до 42%.

Крім цього методу, Франк та Каро розробили ще такий метод добування амоніаку: при пропусканні повітря через кальцій-карбід (CaC_2), нагріваний до червоного розжарення, утворюється сполука кальцій-ціанамід (CaCN_2), який з водою виділяє амоніак за рівнянням:



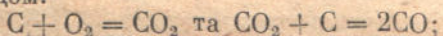
або



Є й інші методи фіксації азоту з утворенням амоніаку.

Потрібний для фіксації водень одержують при дешевій електричній енергії, електролізуючи воду, а там, де електрична енергія дорого коштує, водень добувають із водяного газу (див. розд. IV), а азот — з генераторного газу, який одержують, діючи повітрям на розжарений вугіль; генераторний газ складається приблизно на $\frac{2}{3}$ з азоту та на $\frac{1}{3}$ з вуглецьII-оксиду (розд. XIV).

На рис. 62 зображено схему заводу синтетичного амоніаку за системою Габер-Боша. На схемі показано газогенератори, з яких один діямням повітря на розжарений кокс дає суміш азоту повітря з вуглецьII-оксидом:

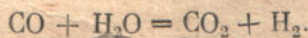


це — генераторний газ; другий діямням водяної пари на розжарений кокс дає суміш водню з вуглецьII-оксидом:



це — водяний газ. Отже, ці газогенератори дають суміш газів: N_2 , H_2 та CO . Цю суміш, щоб видалити пил та розчинні у воді домішки, промивають водою в кількох баштах — газочисник а х (на схемі показано один) і збирають у газгольдер.

Щоб видалити із суміші газів CO , цю суміш разом з перегрітою парою пропускають через конвертор, в якому на ґратах покладено каталізатор (залізоIII-оксид та хромIII-оксид), і тут CO окиснюється в CO_2 :



Щоб позбутись CO_2 , суміш газів компресором стискають до 25 *at* і спрямовують у башту, де назустріч газам летить вода. Розчинність CO_2 у воді дуже збільшується разом із збільшенням тиску, а тому CO_2 майже цілком вбирає в себе вода.

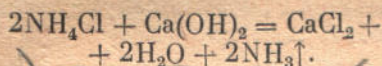
Очищена таким способом суміш газів все таки має ще в собі сліди CO , який може отруїти каталізатор.

Щоб остаточно звільнитись від CO , суміш стискають компресорами до 20 *at* і пропускають через вузьку колонку з товстими стінками, де CO (а також і інші домішки) вбирає в себе амоніаковий розчин солей одновалентної міді, який безперервно циркулює.

Цілком очищена суміш азоту та водню надходить у контактний апарат: у нижній частині його — теплообмінникові — суміш прогрі-

вається до потрібної температури і йде у верхню частину, в якій лежить каталізатор (залізо з домішкою алюміній-оксиду та оксидів лужних металів). Утворений NH_3 розчиняється у воді в башті для вбирання амоніаку; одержаний розчин охолоджується і спрямовується в цистерни для зберігання. Не весь азот і не весь водень вступають у реакцію утворення NH_3 ; частину суміші N_2 та H_2 , яка не прореагувала, прилучають до свіжої суміші і знову спрямовують у контактний апарат. У найновіших установках одержаний NH_3 не вбирається водою, а безпосередньо скраплюється і таким зберігається у сталевих бомбах.

У лабораторіях, коли треба добути невелику кількість амоніаку, його добувають, діючи гашеним вапном $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ на амоній-хлорид (нашатир NH_4Cl), при чому суміш злегка нагрівають:



Вологий амоніак, який при цьому виділяється, висушують, пропускаючи його через негашене вапно або через твердий їдкий натрій. Амоніак — легкий газ, а тому його збирають у посудину, перевернувши її догори дном (рис. 63).

Властивості. Амоніак — безбарвний газ, з гострим запахом, майже вдвоє легший за повітря, дуже добре розчиняється у воді; один об'єм води при звичайній температурі розчиняє 750 об'ємів амоніаку, а при 0° — до 1300 об'ємів. Розчиняючись, молекула амоніаку (NH_3) прилучає до себе молекулу води (H_2O) і утворює л у г. Лужні ж властивості, за теорією електролітичної дисоціації, залежать від присутніх у розчині іонів (OH'), тому реакцію можна написати так:



Сполуку NH_4OH часто називають, хоч і не зовсім правильно, амоній-гідроксидом; амонієм названо групу NH_4 . У вільному стані цю сполуку одержано при -79° ; вона легко розпадається за рівнянням



Водний розчин амоній-гідроксиду звється нашатирним спиртом або амоніаковою водою. Через легкий розпад амоній-гідроксиду нашатирний спирт і пахне амоніаком. NH_4OH має дуже слабкі основні властивості, іншими словами, ступінь його дисоціації на іони NH_4' та OH' малий: у нормальному розчині дисоціює лише близько 0,4% молекул.

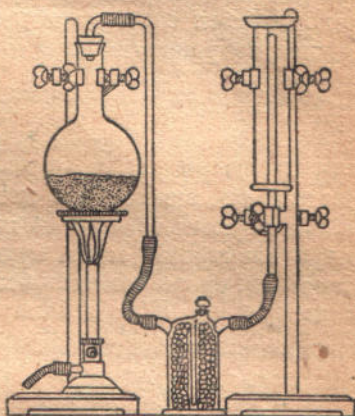
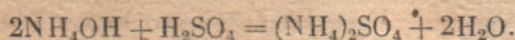
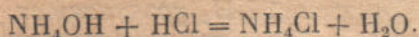
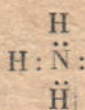


Рис. 63.

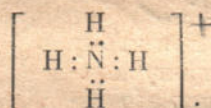
З кислотами NH_4OH реагує подібно до лугів, утворюючи амонійні солі, наприклад:



Тепер деякі вчені пояснюють можливість існування цих іонів так. Атом азоту має в зовнішній оболонці 5 електронів. Атом водню має один електрон. Сполучення між азотом та воднем в амоніаку відбувається через розміщення електронів парами. Будову амоніаку можна зобразити так:



Нагадаємо, що точка в цьому разі позначає електрон. В азоті лишається невикористаною пара електронів. При деяких умовах ця пара електронів може бути використана для прилучення. Так наприклад, зустрічаючись з молекулою $\text{H}^+ \text{Cl}^-$, азот молекули амоніаку відтягує іон H^+ від іона Cl^- . Утворюється група



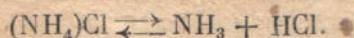
Взагалі у групі NH_4^+ ми маємо систему, яка складається з 9 позитивних зарядів (8 позитивних зарядів має група NH_3 , а дев'ятий додає прилучений водень) і 8 негативних, певна вся група заряджена позитивно. Вона може сполучитись з негативним іоном (у даному разі з Cl^-).

Атоми багатьох інших елементів можуть електростатично притягати до себе додаткові іони або навіть цілі молекули, утворюючи при цьому комплексні іони. Число атомів, або груп атомів, які прилучає до себе будьякий атом, утворюючи комплексний іон, зветься координативним числом. Число це різне для різних атомів: воно буває між 2 та 8, здебільшого ж воно дорівнює 6 або 4.

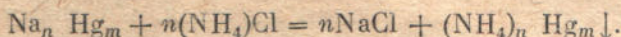
Питання про взаємний зв'язок атомів у комплексних сполуках розробляв спочатку вчений Вернер, який запропонував так звану координаційну теорію. За цією теорією атоми елементів мають подвійну валентність: одну — звичайну, яка зветься головною, а другу — додаткову або побічну, яка виявляється після того, як виявиться головна валентність. Сума виявлених і головної і побічної валентностей становить для даного елемента його координаційне число. Для азоту воно дорівнює 4. Комплексні іони звичайно беруть у квадратні дужки.

Амонійні солі, маючи багато спільного з солями металів, відрізняються від них своєю леткістю при підвищеній температурі, причому, наприклад, амоній-хлорид NH_4Cl при нагріванні спочатку

дисоціює на NH_3 та HCl , які при зниженій температурі знову сполучаються й знов утворюють NH_4Cl :



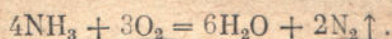
Металічні властивості групи амонію доводить також існування її ступу з ртуттю, який зветься амальгамою (амальгамами зветься взагалі всі ступи металів із ртуттю). Коли до амальгами натрію, яку готують, вносячи натрій у ртуть, додати концентрованого розчину амоній-хлориду (нашатирю), то натрій амальгами з хлором амоній-хлориду утворить натрій-хлорид, а амоній із ртуттю утворить об'ємисту масну на дотик масу амальгами амонію:



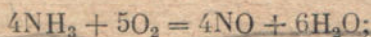
Ця амальгама дуже нестійка: вона розкладається на ртуть, амоніак та водень, що спрощено можна зобразити так:



Амоніак здатний окиснюватись: він горить у кисні, при чому утворюються вода та азот за рівнянням:



Далеко більше значення має окиснення амоніаку, яке відбувається в іншому напрямі, а саме — з утворенням азотII-оксиду в присутності каталізатора (платини) за рівнянням:



окиснюючи далі одержаний азотII-оксид NO , можна легко перевести його в азотIV-оксид NO_2 , який, розчиняючись у воді, утворює нітратну кислоту HNO_3 та нітритну кислоту HNO_2 ; остання легко перетворюється в нітратну кислоту HNO_3 . Нітратну кислоту буде описано в цьому ж розділі; вона є дуже важливий продукт у хемічній промисловості, і тому добування її з амоніаку, який у свою чергу одержують фіксацією повітряного азоту, надзвичайно важливе в історії розв'язання проблеми азоту.

Амоніак NH_3 можна розглядати і як кислоту, бо сполуки азоту з металами — «нітриди» можна уявляти собі як похідні NH_3 (які утворились через заміщення водню на метал — Mg_3N_2 , AlN та ін.).

§ 103. Застосування амоніаку та амонійних солей. 1. Амоніак, як було тільки що сказано, використовують для добування нітратної кислоти — цього дуже важливого хемічного продукту.

2. Окиснення амоніаку киснем повітря відбувається і в природі, а саме в ґрунті: тут при участі бактерій (азотобактерій) він окиснюється спочатку в нітритну кислоту, а потім у нітратну, яка з основами ґрунту утворює нітрати, що йдуть на живлення рослини — на формування в них білкових речовин. У гною (солома та тверді екскременти, просочені сечею тварин) сеча тварин, що має в собі азотисті речовини, розкладається з виділенням амоніаку, а цей, як сказано, змінюючись, і дає, кінець-кінцем, нітратну кислоту.

3. До ґрунту, як азотне добриво, вносять амонійні солі, а не легкий амоніак; для цього в дуже великих кількостях використовують амоній-сульфат та амоній-нітрат.

4. Багато амоніаку йде для виготовлення соди за методом Сольвея, про що буде сказано далі в розділі про метал натрій (див. розділ XVII).

5. Амоніак легко скраплюється від порівняно невеликого збільшення тиску; рідкий амоніак, випаровуючись, вбирає багато тепла. На цій властивості обґрунтоване застосування амоніаку для добування льоду і в холодильних машинах для одержання штучного холоду, наприклад при зберіганні та транспортуванні м'яса, риби та взагалі продуктів, які швидко псуються, а також у моргах та анатомічних театрах, щоб оберігти від загнивання трупи і т. д.

6. У медицині вживають 10% водний розчин амоніаку — так званий нашатирий спирт; амоніак, який виділяється з нього, при вдиханні подразнює оболонку носа та дихальних органів і рефлекторно підвищує діяльність дихального та судинорухливих центрів, які при головних болях бувають послаблені. Амонійні солі прописують як засоби відхаркування та виділення поту.

7. З амонійних солей практичне значення мають ще такі солі: амоній-хлорид NH_4Cl , або нашатир, що його вживають у фарбарстві, в ситцьовибійництві; амоній-хлоридом користуються також при папні: тут при підвищеній температурі він розпадається на NH_3 та HCl , а останній розчиняє оксиди спаяваних металів і таким чином очищає поверхню спайки. Амоній-нітрат NH_4NO_3 використовують при виготовленні вибухових речовин, а також додають до добрив; як добриво вживають також амоній-фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («діамофос»), а також суміш його з амоній-сульфатом («лейнафос»). Амоній-гідрокарбонат NH_4HCO_3 застосовують при хлібопеченні замість дріжджів, бо при нагріванні він розкладається на амоніак та вуглекислий газ, які, виділяючись, надають тістові потрібної пористості.

§ 104. Інші сполуки азоту з воднем. Крім амоніаку, азот з воднем утворює й інші сполуки, з яких опишемо такі три:

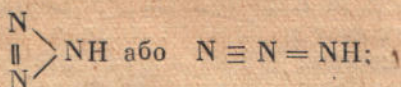
1. Гідразин N_2H_4 ($\text{NH}_2 - \text{NH}_2$) — безбарвна рідина, яка кипить при $113,5^\circ$ і твердне при $1,4^\circ$; з водою утворює основний гідрат, а з кислотами — солі; це — сильний відновник; при відновних реакціях азот гідразину виділяється вільним. Гідразин дуже отруйний.

2. Гідроксиламін NH_2OH — безбарвна кристалічна речовина, яка топиться при 33° , від нагрівання розкладається з вибухом. Його добувають, відновлюючи нітратну кислоту воднем у момент виділення:



Водний розчин гідроксиламіну має основні властивості: з кислотами він так само, як і амоніак, утворює солі, наприклад $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Гідроксиламін має відновні властивості.

3. Азидна кислота N_3H :



безбарвна рідина, яка кипить при 37° , з дуже неприємним запахом; це вибухова речовина, в розчинах більш постійна; щодо хемічних властивостей N_3H , то вона є сильна одноосновна кислота, яка нагадує галогеноводневі кислоти; її солі — азиди — дуже вибухові.

Натрій-азид добувають, діючи азотI-оксидом (N_2O) на натрій-амід (NH_2Na):



з одержаної солі азидну кислоту виділяють, переганяючи водний розчин солі в суміші з сульфатною кислотою. Свинець-азид N_6Pb застосовують у пістонах замість гримучої ртуті.

СПОЛУКИ АЗОТУ З КИСНЕМ

§ 105. Оксиди азоту. Азот має кілька різних сполук з киснем; з них найбільш вивчено такі п'ять:

N_2O_5 — нітрат-ангідрид, кислотний оксид, що з водою утворює нітратну кислоту HNO_3 .

N_2O_4 та NO_2 — нітрат-нітриг-ангідрид та азотIV-оксид, які легко перетворюються один в один; це кислотні оксиди, які з водою утворюють дві кислоти — нітратну HNO_3 та нітричну HNO_2 .

N_2O_3 — нітриг-ангідрид, кислотний оксид, який з водою утворює нітричну кислоту HNO_2 .

$\text{N}_2\text{O}_2(\text{NO})$ — азотII-оксид, який з водою не сполучається і кислоти не утворює; це нейтральний оксид.

N_2O — азотI-оксид, кислотний оксид, який з водою утворює гіпонітричну кислоту HNO .

В усіх цих оксидах азот виявляє свою позитивну валентність від одиниці (в азотI-оксиді) до п'яти (в нітрат-ангідриді).

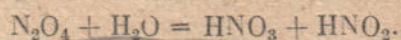
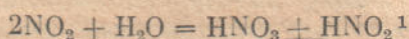
Особливу увагу треба звернути на азотII-оксид та на нітратну кислоту.

АзотII-оксид NO . Вже було сказано, що при грозових розрядах з азоту та кисню повітря утворюється азотII-оксид. Електричний розряд, як відомо, дає дуже високу температуру, яка, мабуть, спричиняється до розпаду тривкої молекули азоту N_2 на атоми, а ці вже сполучаються з киснем.

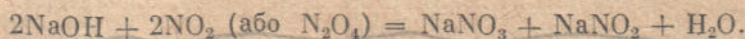
Вказаний природний процес утворення азотII-оксиду було вперше в 1905 р. штучно здійснено в заводських умовах інженерами Біркеландом та Ейде, які використали для цієї мети вольтову дугу, при чому збільшили її поверхню до палаючого диску, умістивши цю дугу між полюсами сильного електромагніту. Через цей палаючий диск вони пропускали повітря й одержували азотII-оксид. Пізніше в заводську практику були введені і печі іншої конструкції.

Метод Біркеланда та Ейде був першим методом, при якому в заводських масштабах азот повітря вводили в сполуку, або, як то кажуть, першим методом фіксації повітряного азоту, першим кроком у розв'язанні дуже важливої проблеми використання повітряного азоту в промисловості.

Властивості азотІІ-оксиду. АзотІІ-оксид є безбарвний газ, нерозчинний у воді, хемічно — нейтральний оксид. При звичайній температурі азотІІ-оксид дуже легко прилучає до себе один кисневий атом і утворює бурий газ — азотІV-оксид NO_2 ; при низьких температурах азотІV-оксид легко полімеризується в бурувату рідину — в нітрат-нітрит-ангідрид N_2O_4 . Оксиди NO_2 та N_2O_4 з водою при низькій температурі утворюють нітратну та нітритну кислоти:



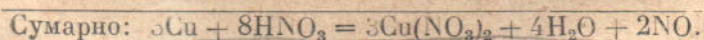
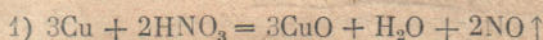
З лугами ці оксиди утворюють нітрати та нітрити, наприклад:



Отже, за методом Біркеланда та Ейде можна добувати і нітратну кислоту і її солі, які, як побачимо, відіграють дуже велику роль з різних поглядів.

На заводах, які працюють за системою Біркеланда та Ейде, саму нітратну кислоту не виділяють, а безпосередньо переводять її в кальцій-нітрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, який під назвою норвезької селітри іде у великих кількостях як азотне добриво, замінюючи собою чилійську селітру NaNO_3 .

В лабораторіях азотІІ-оксид одержують, діючи нітратною кислотою на металічну мідь. Реакція відбувається за рівнянням:



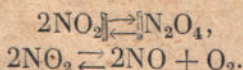
Тепер азотІІ-оксид добувають, окиснюючи амоніак киснем у присутності каталізатора; реакція відбувається за рівнянням:



АзотІV-оксид — бурий газ; він, як було сказано, легко утворюється безпосереднім сполученням азотІІ-оксиду з киснем, легко перетворюється в нітрат-нітрит-ангідрид N_2O_4 . Цей процес оборотний: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. При температурі нижчій за 13° він іде переважно в сторону утворення N_2O_4 . І азотІV-оксид і нітрат-нітрит-ангідрид —

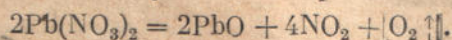
¹ При цій температурі відбувається реакція згущення: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

сильні окисники: вони легко віддають половину свого кисню, переходячи в азот II-оксид:



Розчиняючись у воді, вони, як уже сказано, утворюють нітратну та нітритну кислоти.

Азот IV-оксид легко можна одержати, прожарюючи, наприклад, свинець-нітрат; реакція відбувається за рівнянням:



§ 106. Нітратна кислота HNO_3 . Нітратна кислота — один із найважливіших хемічних продуктів з усіх сполук азоту. Не розв'язавши проблеми азоту, неможливо правильно поставити сільське господарство, бо сполуки азоту взагалі і, зокрема, нітрати є неодмінні складники добрив. З другого боку, без нітратної кислоти неможливо виготовити найважливіші вибухові речовини. Звідси зрозуміло, чому на питання про добування нітратної кислоти звертали і звертають дуже велику увагу.

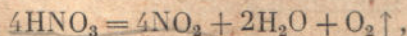
Найстаріший спосіб добування нітратної кислоти полягає в тому, що сульфатною кислотою діють на чилійську селітру (NaNO_3):



При сильному нагріванні ця реакція може піти й інакше, а саме:



але при цьому частина нітратної кислоти розкладається за таким рівнянням:



і тому реакцію ведуть за першим рівнянням. На рис. 64 зображений прилад для добування HNO_3 в лабораторії.

На заводах селітру розкладають сульфатною кислотою в чавунних ретортах, які нагрівають на голому вогні; пара створеної нітратної кислоти йде через холодильник, балони та башти, де й скупчується скрапліла нітратна кислота.

На рис. 65 подана схема апаратури при добуванні нітратної кислоти за способом Валентінера. Селітру та H_2SO_4 завантажують у чавунну реторту *A* з шоломом *B*. Реторта вмазана в піч для нагрівання. Пара HNO_3 трубою *C* йде в балон *D*, а з нього в два холодильники *F* та *G*, де ця пара скраплюється й надходить у балон *H* або

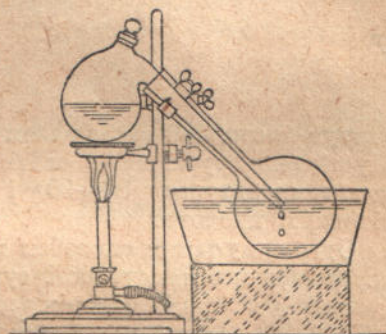


Рис. 64.

прямо в балон *J*, а звідси в балон *K* і знову в холодильник *L*; з цього останнього пара, що не встигла скраплити, проходить послідовно в ряд балонів *M*, звідки відпрацьовані гази трубою надходять у

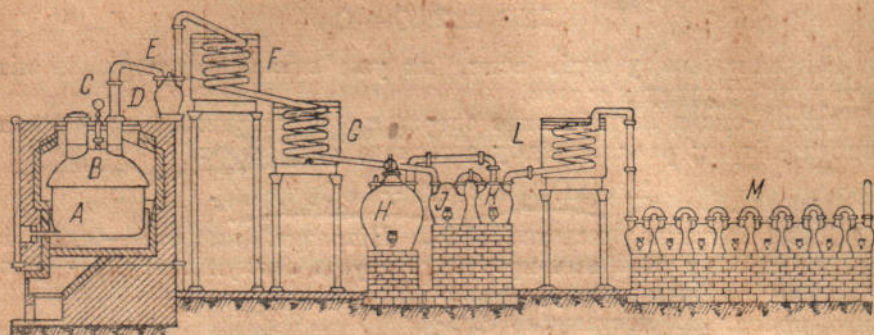


Рис. 65.

вакуум-насос; цей насос разом із тим увесь час утворює розрідження в усій апаратурі, що в свою чергу дає можливість вести реакцію при температурах $80-90^{\circ}$ і тим зменшувати можливий розклад нітратної кислоти.

Одержану таким способом нітратну кислоту потім концентрують, переганяючи в присутності сульфатної кислоти; від присутніх же у ній оксидів азоту нітратну кислоту звільняють, продуваючи через неї (нагрівши до $50-60^{\circ}$) повітря.

В продаж нітратна кислота йде різної міцності (від 52,8 до 97% HNO_3).

У хемічній промисловості тепер застосовують синтетичний метод добування нітратної кислоти і, насамперед, метод окиснення амоніаку (див. «амоніак»), який добувають почасти коксуванням, а здебільшого за методом Габера-Боша. На рис. 66 зображено контактний апарат для окиснення NH_3 в HNO_3 . Одночасно добувають нітратну кислоту також і дуговим методом Біркеланда та Ейде.

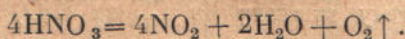
Порівняльне значення різних способів добування нітратної кислоти легко можна зрозуміти з таких даних на 1925 р. Цього року синтетичного азоту з повітря було утилізовано понад 600 тис. т;

з амоніаку, добутого коксуванням вугілля, азоту було використано понад 300 тис. т. і 400 тис. т азоту було взято з селітри, а всього — близько 1300 тис. т. В 1932 р. було розраховано використати азот в різних його сполуках у кількості майже 4 млн. т.

Властивості. Нітратна кислота є безбарвна рідина з питомою вагою 1,53; кипить при 86° ; вона дуже добре розчиняється у воді.

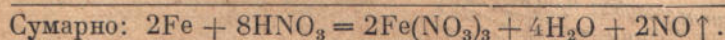
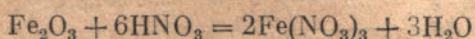
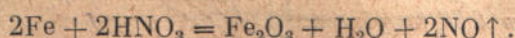
Під час аберігання нітратна кислота, особливо на сонячному світлі, розкладається з утворенням азотIV-оксиду, який забарвлює

її в бурій колір; цей розклад відбувається за таким рівнянням:



Від нагрівання такий процес розкладу прискорюється.

З хемічного погляду нітратна кислота є дуже сильна одноосновна кислота: у водному розчині вона майже цілком дисоціює на іони. Нітратна кислота легко розкладається, виділяючи кисень, а тому вона є сильним окисником. Так, на важкі метали вона діє; утворюючи спочатку оксид металу, який потім з надвишком нітратної кислоти утворює вже нітрати. Наприклад:

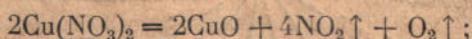


Нітратна кислота діє на всі метали, крім золота, платини та деяких інших металів, окиснюючи їх.

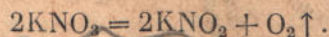
Металоїди вона також окиснює у відповідні оксиди та в кислоти, які їм відповідають: наприклад, вугіль у нітратній кислоті згоряє в CO_2 , фосфор утворює P_2O_5 і т. д.

Якщо діяти на нітратну кислоту фосфат-ангідридом, то від неї віднімаються елементи води і утворюється відповідний їй нітратангідрид N_2O_5 , тверда кристалічна речовина, що дуже легко розкладається на азотIV-оксид та кисень.

§ 107. Солі нітратної кислоти — нітрати — всі добре розчиняються у воді; від нагрівання вони розкладаються: нітрати важких металів розкладаються з утворенням оксиду металу і з виділенням азотIV-оксиду та вільного кисню, наприклад:

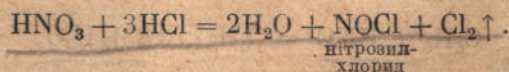


нітрати ж лужних металів (K, Na) та срібла (Ag) розкладаються на кисень та нітрит, наприклад:



Отже, всі нітрати при нагріванні є окисниками. Нітрати часто звуть селітрами.

Царська водка. Суміш нітратної кислоти (1 частина) та хлоридної кислоти (3 частини) зветься царською водкою, бо вона розчиняє золото (алхіміки золото називали «царем» металів). Діяння царської водки пояснюється тим, що нітратна кислота окиснює хлоридну кислоту; вільний хлор, який від цього виділяється, діє на метали, утворюючи хлориди:



NOCl, який утворюється при цій реакції, легко розкладається на азотII-оксид та вільний хлор.

Таким чином рідина має в собі кілька окисників: нітратну кислоту, гіпохлоритну кислоту (з Cl_2 та H_2O) і деяку кількість нітритної кислоти.

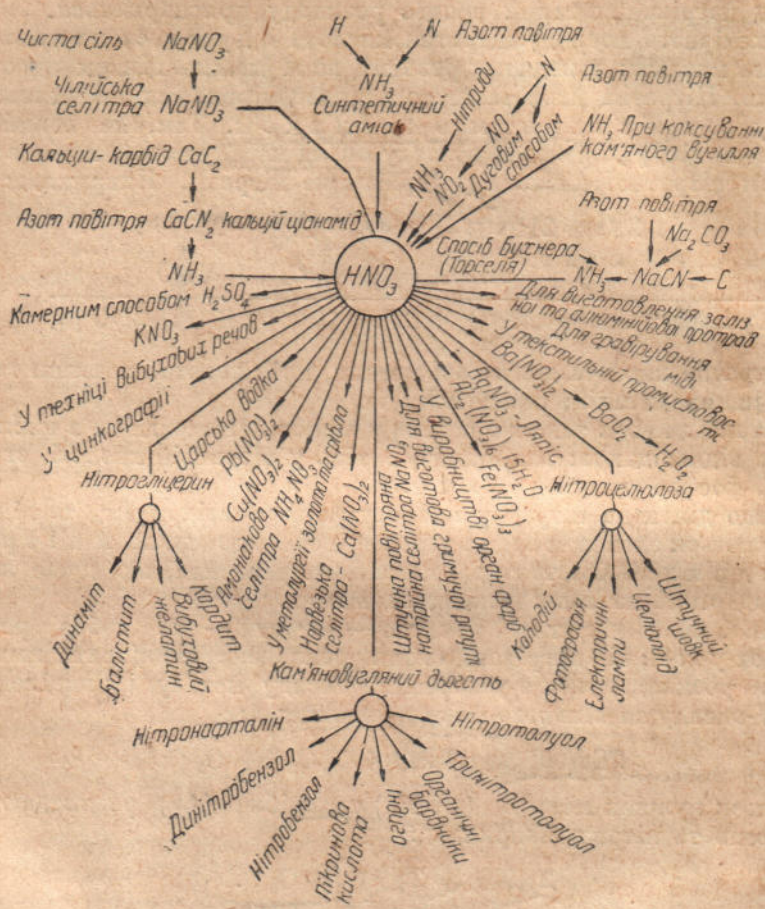
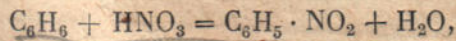


Рис. 67.

Нітратна кислота може діяти на багато різних органічних (які мають у собі вуглець) сполук, н і т р у ю я и їх; при цьому в ці сполуки на місце водневих атомів увиходять групи NO_2 ; ця група зветься н і т р о г р у п о ю. Наприклад, вуглеводень бензол C_6H_6 від діяння HNO_3 в присутності H_2SO_4 утворює нітробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$:



а нітробензол від діяння водню легко перетворюється в анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, від якого походять анілінові фарби. Нітратна кислота може утворювати складні ефіри, наприклад гліцерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$

від діяння HNO_3 утворює нітрогліцерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, який іде на виготовлення динаміту. Целюлоза $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ від діяння HNO_3 утворює нітроцелюлозу, або піроксилін і т. д.

Застосування нітратної кислоти. Нітратну кислоту застосовують при виготовленні нітратів, які являють собою найважливіші добрива [чілійська селітра NaNO_3 , норвезька селітра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]¹; калійна селітра KNO_3 йде на виготовлення чорного пороху, який являє собою суміш селітри, вугілля та сірки; амонійну селітру NH_4NO_3 , як речовину, що легко розкладається, виділяючи тепло, і утворює при цьому виключно газові продукти



використовують як вибухову речовину. Нітратна кислота йде для виготовлення барвників та вибухових речовин, для добування сульфатної кислоти камерним та баштовим методами, для окиснення різних речовин і для інших цілей. Докладніше застосування нітратної кислоти показано на діаграмі (рис. 67), взятій із курсу «Химической технологии минеральных веществ» Лук'янова.

§ 108. Нітритна кислота HNO_2 . Крім нітратної кислоти, азот, як сказано, утворює ще нітритну кислоту, у вільному стані не одержану; одержано її тільки в дуже слабких водних розчинах. Відомі її солі, які утворюються при розжарюванні нітратів з речовинами, що відіймають кисень. Нітритній кислоті відповідає оксид N_2O_3 — н і т р и т - а н г і д р и д. Нітритна кислота — слабка кислота. Солі її звуться н і т р и т а м и; їх широко використовують у виготовленні так званих «азофарб». Нітритна кислота має переважно відновні властивості, але в деяких реакціях вона діє й як окисник.

§ 109. Кругообіг азоту в природі. Ознайомившись з найважливішими сполуками азоту, легко зрозуміти його кругообіг у природі. Повітря, що оточує земну поверхню, має в собі колосально велику кількість азоту (приблизно 500 млн. т). Грозові розряди, що пронизують повітря, викликають утворення оксидів азоту, які, утворюючи нітратну кислоту, попадають з дощовою водою у ґрунт, де нітратна кислота з основами ґрунту утворює селітри. Дощова ж вода захоплює з повітря і утворений у ньому амоніак, який у ґрунті, кінець-кінцем, окиснюється в нітратну кислоту, а ця перетворюється в її солі — нітрати. Нітрати легко розчиняються у воді, їх споживають рослини, вбираючи корінням, і тут вони становлять матеріал для формування білкових речовин. Бобові рослини при участі бактерій, які живуть на їх корінні, засвоюють азот повітря безпосередньо. Рослини, як відомо, становлять їжу для тваринних тварин; отже, сполуки, які містять у собі азот, переходять у тваринний організм і тут вони являють собою матеріал, з якого утворюються білкові речовини тварин. Так поступово використовується азот повітря.

¹ В СРСР щорічні врожаї, що їх збирають з полів, вносять з ґрунту величезні кількості азоту: в 1930 р., наприклад, було вивезено до 2500 тис. т. Щоб збільшити врожайність, цей убуток треба, звичайно, повертати ґрунті.

У повітря азот знову надходить різними шляхами і, насамперед, через процес перегнивання померлих рослинних та тваринних організмів. У тваринних організмах і за їх життя відбуваються процеси, під час яких білки частково розпадаються, утворюючи простіші своїм складом речовини, які виділяються з організму, наприклад, з сечею виділяється карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. При гнитті білкових речовин гнильні бактерії розщеплюють білок з виділенням частки вільного азоту, який надходить у повітря (процес денітрифікації), частки амоніаку, який при цьому утворюється. Амоніак при участі нітробактерії окиснюється в нітритну кислоту, яку інші бактерії — нітратні — окиснюють далі в нітратну кислоту, а ця в ґрунті утворює солі — нітрати, які знову йдуть на живлення рослин. У повітря азот надходить також і тоді, як згорають дрова, кам'яне вугілля, торф та коли вибухають азотовмісні речовини.

В описаному кругообігу людина брала й бере дуже діяльну участь: вона з полів та лугів вивозить багато тисяч тонн азоту, що його мають у собі різні колоскові рослини та сіно. Щоб повернути цей вивезений азот у ґрунт, людина знову вносить різні добрива, які мають у собі азот, — гній, селітру — і, крім того, сіє на полях різні бобові рослини, наприклад конюшину та ін. Тепер, у зв'язку з штучною фіксацією азоту, людина взяла ще більшу участь у використанні азоту повітря, з одного боку, а з другого, розвиваючи дедалі ширше свою індустрію, вона спалює все більше палива, і через те повертає дедалі більше азоту в повітря.

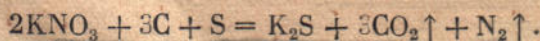
§ 110. Вибухові речовини. Нітратна кислота, як зазначалось, потрібна для виготовлення більшості вибухових речовин. Вибухові речовини потрібні і в військовій справі і в мирній культурній діяльності людини: користуючись вибуховими речовинами, пробивають у горах тунелі для залізниць, у надрах землі проводять досліди і добувають різні руди та взагалі корисні копалини, знищують підводні камені та пороги на ріках, від чого ці стають придатними до судноплавства; різні кам'яні старі будівлі найлегше зруйнувати з допомогою вибухових речовин; у сільському господарстві вибухові речовини часто використовують при корчуванні ґнів.

Що являє собою вибух з хемічного погляду?

Вибух — це реакція, яка дуже швидко відбувається з виділенням великої кількості тепла та з утворенням газоподібних продуктів; ці останні, набуваючи від тепла величезної пружності, і виконують різну руйнівальну роботу. Чим більше при цьому виділяється тепла та чим швидше відбувається реакція, тим більша буває сила вибуху.

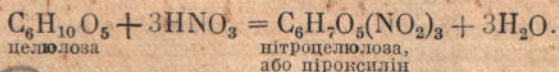
Найбільш відомі вибухові речовини такі:

1. **Чорний порох** — суміш калійної селітри (KNO_3), сірки та вугілля. Реакцію вибуху пороху можна виразити так:



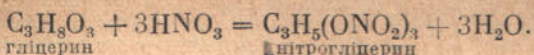
[Руйнівальна сила такого пороху порівняно мала.

2. Бездимний порох або піроксилін—добувають, діючи міцною нітратною кислотою на целюлозу:



Вибух — розклад піроксиліну — можна викликати або ударом, або вибухом іншої речовини (такі речовини звуться детонаторами), що перебуває на певній віддалі від першої. Як детонатор здебільшого беруть гримучу ртуть ($\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$). Під час розкладу піроксиліну при вибухові утворюються газоподібні продукти: азот, водень, водяна пара, вуглець II-оксид і карбонат-ангідрид. Запалений піроксилін згоряє дуже швидко без вибуху. Піроксилін виявляє дробляче (бризантне) діяння.

3. Нітрогліцерин $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{NO}_2)_3$ добувають у вигляді важкої маслянистої рідини, діючи міцною нітратною кислотою (в присутності сульфатної кислоти) на гліцерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$):



Нітрогліцерин має величезну вибухову силу і дуже легко вибухає від удару, від струсу. Щоб нітрогліцерин зручно було транспортувати, ним просочують різні тверді речовини, наприклад інфузорну землю, потерте на порошок дерево, порошок вугілля і т. д. Тверді речовини, просочені нітрогліцерином, звуться динамітами. Динаміт можна переносити і перевозити на великі віддалі, не боячись вибуху. Динаміт має дробляче та розривне діяння, а тому для стрільня з гармат непридатний.

Вибухові азотовмісні речовини з особливою яскравістю виявляють поєднання в азоті протилежних властивостей; азот, як проста речовина, надзвичайно інертний, і той самий азот, як елемент, може утворювати величезну кількість сполук, з яких багато через свою нестійкість розкладається з вибухом, де то являється джерело величезних запасів хемічної енергії.

Практичні заняття

Амоніак

Спроба 113. Добування амоніаку з NH_4Cl . а) Злагодити прилад з невеличкої (об'ємом близько 150 см^3) колби (можна спробу проводити і в широкій пробірці), заткнутої пробкою з газовідвідною трубкою; приготувати також суху пляшку, заткнувши її пробкою, крізь яку проходить скляна трубка (що доходить до дна пляшки), з трохи відтягненням і запаяним зовнішнім кінцем. Зважити на терезах Роберваль приблизно 15 г амоній-хлориду (NH_4Cl) і 10 г гашеного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Відважені речовини покласти на папірець і добре перемішати скляною паличкою. Звернути увагу на газ з характерним запахом, який при цьому виділяється. Написати рівняння реакції.

Заготовлену суміш усипати в приготовлену колбу, заткнути її пробкою з газовідвідною трубкою, оберненою кінцем угору, і злегка нагрівати. Через 1—2 хвилини піднести до кінця газовідвідної трубки спочатку намочений водою червоний лакмусовий папірець (пояснити, від

чого він синіє), а потім піднести скляну паличку, змочену міцною хлоридною кислотою (пояснити, від чого виникає дим коло палички).

Наставити на газовідвідну трубку приготовлену пляшку; нагрівати далі обережно суміш у колбі, щоб наповнити амоніаком усю пляшку. Хвилин через п'ять піднести до шийки пляшки (не здіймаючи її з газовідвідної трубки) вогкий червоний лакмусовий папірець; якщо він швидко і різко посиніє, то зняти пляшку з газовідвідної трубки і, тримаючи її весь час догори дном, щільно заткнути завчасно наготовленою пробкою з запаною на зовнішньому кінці трубкою і тільки після цього пляшку перевернути і тимчасово поставити в сторону. Повернувши газовідвідну трубку приладу кінцем униз, підставити під неї пробірку з водою, щоб приготувати нашатирний спирт.

Тим часом, обернувши догори дном пляшку з амоніаком, поставити над чашкою з водою так, щоб запааний кінець трубки увійшов у воду, яку перед тим треба забарвити червоним лакмусом. Потім щипцями відламати (під водою) запааний кінець трубки: частина води відразу ж увійде в трубку; тоді, затуливши під водою отвір трубки пальцем, швидко перевернути пляшку дном униз (пальця не відіймати!), щоб кілька краплин води з трубки попало в пляшку, збавнути (для чого?), знову занурити трубку у воду й відняти палець. Вода, б'ючи фонтаном, увиходитиме в пляшку, а разом із тим червоний колір води змінюватиметься на синій. Пояснити і явище фонтану, і причину посиніння червоного лакмусу. Написати рівняння дисоціації на іони одержаної у воді сполуки.

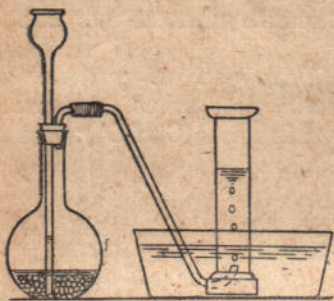


Рис. 68.

б) Приготовлений (під час спроби з фонтаном) нашатирний спирт (пропусканням NH_3 в пробірку з водою) спробувати на запах, на червоний лакмусовий папірець та на паличку, змочену міцною хлоридною кислотою. Із спостереженого вивести властивості водного розчину NH_3 .

в) Налити в три пробірки таких водних розчинів: MgCl_2 , AlCl_3 та FeCl_3 і до кожного розчину додавати приготовленого нашатирного спирту, аж поки з'явиться осад. Пояснити спостережене, написавши рівняння реакцій, які при цьому відбулись. Чи оборотні ці реакції? Чим можна замінити водний розчин амоніаку, щоб одержати такі самі осад?

Спроба 114. Добування амоній-хлориду (NH_4Cl). Налити в стаканчик 20 см^3 розведеної хлоридної кислоти і нейтралізувати її, помішуючи скляною паличкою, водним розчином амоніаку (пробуючи час від часу лакмусовим папірцем). Одержану нейтралізовану рідину вилити в фарфорову чашку й випарити насухо (але не прожарювати); під кінець випарювання залишок у чашці треба перемішувати скляною паличкою.

г) Частину одержаної солі покласти в пробірку і додати туди трохи розчину NaOH . Яка реакція при цьому відбудеться?

Спроба 115. Властивості амонійних солей. Другу частину одержаного сухого амоній-хлориду покласти в суху пробірку і нагрівати на пальнику. Спостерігати сублимацію NH_4Cl та пояснити, чому близько нагріваного місця пробірка лишається цілком чистою. Довести, що сублимована речовина є NH_4Cl : зскребіть його в іншу пробірку і проробіть відповідні реакції.

Спроба 116. Добування нітратної кислоти. а) Злагодити прилад, який складається з реторти та приймача-колби (рис. 64); реторту закріпити в штативі на піщаній сковороді; кінець реторти глибоко вставити в приймач; під приймач підставити миску з водою та снігом, так щоб приймач був занурений у снігову воду.

б) В реторту насипати 30 г натронної селітри (NaNO_3) і прилити, краще через лійку, до неї 20 cm^3 міцної сульфатної кислоти. Розрахувати, скільки NaNO_3 та H_2SO_4 потрібно для цієї реакції (згідно з рівнянням), якщо продукти цілком чисті.

в) Заткнути реторту пробією, обережно (помалу, чому?) нагрівати реторту. При температурі близько 86° нітратна кислота перетворюватиметься в пару, яка переходить в приймачі тут згущується в рідину. При перегріванні з'являтиметься бура пара (чим пояснити її повну?).

Коли в приймачі збереться з 30 cm^3 нітратної кислоти, нагрівання припинити; реторті дати охолонути, додати в неї води, трохи підігріти, аж поки розчиниться осад, і розчин вилити, реторту сполоснути водою.

Пояснити, чому для добування HNO_3 треба брати тверду сіль NaNO_3 (а не розчин її) та міцну (а не розведену) H_2SO_4 ?

Спроба 117. Властивості нітратної кислоти¹: окиснювальне її діяння. а) Налити в пробірку з 3 cm^3 одержаної HNO_3 , закріпити пробірку в штативі (краще у витяжній шафі) і, нагрівши, аж поки кислота почне кипіти, ввести в неї жеврющу скіпку: скіпка займеться. За яким рівнянням розпадається при цьому HNO_3 ?

б) У дві пробірки покласти по кусочку міді та олова і додати до них по трошку одержаної нітратної кислоти; якщо реакція не відбуватиметься, додати трохи води (навіщо?).

Написати рівняння цих двох реакцій. Порівняти їх до реакцій H_2SO_4 та HCl з тими самими металами.

в) Налити в пробірку трохи розведеного розчину індіго і додати HNO_3 .

Спроба 118. Солі нітратної кислоти (нітрати). Насипати у закріплену в штатив пробірку трохи селітри KNO_3 , нагріти, аж поки селітра розтопиться, і вкинути в розтоплену селітру (пальник відняти) грудочку вугілля (рівняння реакції). Коли вуглинка згорить, у ту саму пробірку ввести грудочку сірки. Що відбувається?

Спроба 119. Азот II-оксид. а) Скласти прилад за рис. 68. В колбу всипати трохи (з 10 г) мідних стружок і облиги їх нітратною кислотою пит. в. 1,2. Якщо реакція йтиме повільно, трохи підігріти. Спочатку виділятиметься бурий газ (з чого він утворюється?). Хвилини через 2—3, коли з приладу буде витиснене все повітря, зібрати газ, який при цьому виділяється над водою, в пробірку. Коли пробірка буде наповнена безбарвним газом, затулити її під водою пальцем, вийняти з води, перевернути дном униз і на фоні білого паперу розглянути, що трапляється з забарвленням газу, якщо на деякий час відняти палець від отвору пробірки. Коли газ у пробірці побуріє, пробірку знову затулити пальцем і, перевернувши її догори дном, занурити у воду, віднявши під водою палець. Відзначити підняття рівня води в пробірці і пояснити, від чого це трапилось. Написати рівняння реакції, яка при цьому відбувається.

ФОСФОР Р

§ 111. Фосфор у природі. Фосфор проти інертного азоту остільки активний, що вільним у природі не зустрічається; він міститься у формі складних сполук і, головним чином, різних фосфатів, з яких найбільше значення має кальцій-фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що увіходить до складу мінералів фосфоритів $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та апатитів $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Найбагатші на фосфорити Флоріда та Південна Кароліна в Америці, Алжир, Туніс, Марокко, Австралія. Величезні запаси фосфоритів має й СРСР; особливо багато їх є у верхів'ях Ками. Дуже багато цінних апатитів є в Хібіньських масивах Мурманського краю (біля м. Кіровська на Кольському півострові).

¹ При спробах з HNO_3 треба бути надзвичайно обережним, щоб HNO_3 не попала на одягу і, особливо, на руки або на лице; шкіра рук швидко від HNO_3 внаслідок реакції між HNO_3 та епідермою (білок).

Сполуки фосфору є в живих організмах¹: у кістках тварин є солі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, в різних тканинах тіла — білкові та інші речовини, що мають у собі фосфор. Вони в організмі безупинно окиснюються, і продукти окиснення виділяються разом з сечею.

Тваринний організм дістає фосфоровмісні речовини з рослини; рослини ж виробляють свої білкові речовини, беручи потрібний для їх формування фосфор із фосфатів ґрунту.

З цього ясно, яке велике значення мають фосфоровмісні речовини у сільському господарстві.

Добування та властивості. Фосфор добувають з кальцій-фосфату, прожарюючи його в електричній печі разом з коксом та піском:

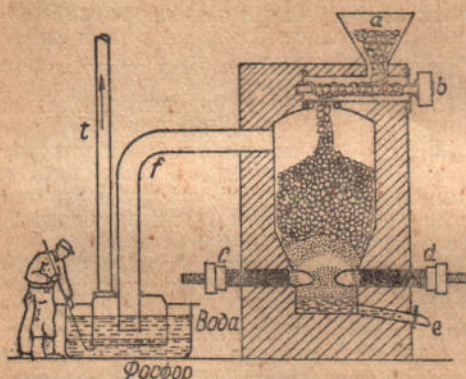
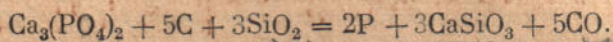


Рис. 69.

Фосфор при цьому виділяється у вигляді пари; пару фосфору пропускають у воду, під якою фосфор згущається в рідину; рідкий фосфор розливають у форми, які надають йому вигляду паличок, і тут він застигає в тверду білу речовину.

В СРСР — біля м. Кіровська — тільки недавно збудовано великий завод для електросублімації фосфору в електричній печі. На рис. 69 зображена електрична піч для добування фосфору.

Алотропія фосфору. Фосфор має кілька алотропічних відмін. За описаним тільки що методом одержують білий фосфор: це досить м'яка речовина, з питомою вагою 1,83, яка топиться при 44°. Він дуже легко сполучається з киснем повітря, а при 30° навіть горить у ньому; через те фосфор зберігають під водою. Такий фосфор має запах, у темряві світиться², від чого й зветься фосфором (що означає — носій світла); він дуже отруйний. Розчиняється у вуглець-сульфіді CS_2 ; якщо таким розчином облили папір, то вуглець-сульфід дуже швидко випаровується, а дрібний порошок фосфору, який при цьому лишається, займається й запалює папір. Якщо кип'ятити фосфор з водою, то він частково звільнюється з водною паром, і відігнана пара його світиться в темряві. При 290° фосфор кипить. Якщо нагрівати білий фосфор у безповітряному просторі, то він поступово перетворюється в інші свої алотропічні

¹ Фосфор відкрив у 1669 р. алхімік Брандт, переганяючи залишок від випареної сечі. Шеєле в 1771 р. добув фосфор із кісток.

² Випромінювання світла тут треба розуміти як результат перетворення хемічної енергії в світлову енергію. Таке явище дістало назву «хемілюмінесценція».

відміни: при 280° — у пурпуровий фосфор з питомою вагою 1,9; при 335° — в рубіновий фосфор з питомою вагою 2,1 і в фіолетовий з питомою вагою 2,3; фіолетова відміна найстійкіша. Під тиском у 12 тис. ат при 200° утворюється чорний фосфор з питомою вагою 2,69.

Пурпуровий та рубіновий фосфори запаху не мають, не отруйні, в темряві не світяться, у вуглець-сульфіді не розчиняються.

Дуже можливо, що різне забарвлення фосфору належить одній і тій же формі, а саме, фіолетовій залежно від різного ступеня її подрібнення. Якщо це так, то алотропічними відмінами фосфору є три форми: білий, фіолетовий і чорний. Але є й інша думка, а саме, що фіолетовий фосфор є твердий розчин пурпурового, рубінового та чорного фосфорів. Здавна відрізняли ще червоний фосфор, який одержують із білого фосфору, діючи на нього світлом або нагріваючи його до високої температури при відсутності повітря. Справді, червоний фосфор не є самостійна форма, а твердий розчин білого фосфору в фіолетовому. Червоний фосфор мало енергійний, на повітрі не окиснюється, не світиться й не отруйний.

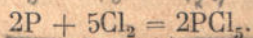
Усі відміни фосфору, коли їх нагрівати без доступу кисню, перетворюються в однакову безбарвну пару фосфору, яка від охолодження згущається в рідину і твердне, утворюючи білий фосфор.

До 1000° густина пари фосфору відповідає молекулі P₄, а при вищих температурах молекула спрощується до P₂.

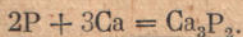
Щодо хемічних властивостей, то всі відміни фосфору взагалі однакові, але швидкість та легкість реагування їх різні; найбільш енергійний білий фосфор: він займається при 30°, тоді як пурпуровий — при 220°, рубіновий — при 350° і чорний — при 490°.

Білий фосфор хемічно може легко сполучатись мало не з усіма елементами — як з металоїдами, так і з металами. Особливо легко фосфор сполучається з киснем, сіркою та галогенами; ці реакції відбуваються з спалахненням. З металами фосфор сполучається або при безпосередньому діянні фосфору на метал, або при діянні його на оксиди металів, при чому утворюються фосфіди.

З зазначених властивостей видно, що фосфор може бути і відновником і окисником. За приклад відновного діяння фосфору може бути його реакція з хлором:

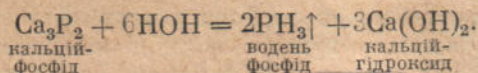


За приклад окиснювального діяння фосфору можуть бути його реакції з металами:



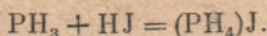
Як відновник атом фосфору втрачає свої п'ять (а іноді тільки три) електронів, а як окисник набуває три електрони, яких йому не вистачає до восьми. Особливо цікава здатність фосфору відновлювати солі важких металів: так, з розчину мідь-II-сульфату фосфор витискує металічну мідь, з солей свинцю він виділяє свинець і т. д.; такі метали здійснюють з атома фосфору негативні заряди (електрони) і роблять його електропозитивним іоном.

§ 112. **Водневі сполуки фосфору.** З воднем фосфор може сполучатись безпосередньо, але при цьому потрібні великий тиск та висока температура. Далеко простіше водень-фосфід добувати, діючи водою на деякі фосфіди, наприклад на кальцій-фосфід:



Разом з PH_3 утворюються водневі сполуки фосфору й іншого складу, які мають здатність, стикаючись з киснем повітря, відразу ж займатись. Тому при добуванні PH_3 відбувається самозапалення. Водень-фосфід PH_3 є безбарвний отруйний газ з запахом гнилої риби, мало розчинний у воді; з галогеноводневими кислотами сполучається подібно до амоніаку, утворюючи сполуки фосфонію, в яких роль металу відіграє група PH_4 , що її за аналогією з групою амонію (NH_4) названо фосфонієм.

Наприклад:



Така властивість PH_3 вказує на його основний характер, слабший, ніж в амоніаку. PH_3 є добрим відновником. Як видно, фосфор у сполуках з воднем і з металами виявляє негативну валентність, яка дорівнює трьом.

Інші водневі сполуки фосфору: 1) P_2H_4 — рідка речовина, яка легко розкладається й самозапалюється, кипить при 57° ; розкладаючись, утворює газоподібний водень-фосфід PH_3 ; 2) твердий $(\text{P}_4\text{H}_2)_3$; він являє собою жовтий порошок, який запалюється при 160° та від удару.

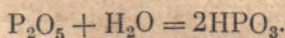
У природі при гнитті органічних залишків теж утворюються водень-фосфіди, які можуть самозапалюватись, чим і пояснюється явище мандрівних вогників.

Водень-фосфіди дуже отруйні.

§ 113. **Кисневі сполуки фосфору.** Відносно кисню, а також інших металоїдів фосфор виявляє свою, позитивну валентність, яка в одних сполуках дорівнює п'яти, наприклад P_2O_5 , P_2S_5 , PCl_5 і т. д., а в інших дорівнює трьом, наприклад P_2O_3 , P_2S_3 , PCl_3 і т. д. З усіх цих сполук найцікавіша сполука п'ятивалентного фосфору з киснем та її похідні.

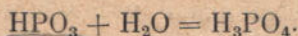
Фосфат-ангідрид P_2O_5 добувають, спалюючи фосфор: це дрібний білий порошок, який під час зберігання кристалізується шовковистими голками; він жадібно сполучається з водою, утворюючи фосфатні кислоти.

Спочатку, як розчиняється фосфат-ангідрид у воді, утворюється метафосфатна кислота HPO_3 :



Метафосфатна кислота в розчині вже при звичайній темпера-

турі прилучає воду, перетворюючись в ортофосфатну кислоту H_3PO_4 :



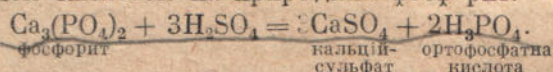
При кип'ятінні це перетворення відбувається швидко.

Якщо ортофосфатну кислоту гріти деякий час при температурі 255° , то вона повільно втрачає воду і перетворюється в пірофосфатну кислоту $H_4P_2O_7$:



Найважливіша з цих кислот є ортофосфатна кислота і, головним чином, її солі, так звані фосфати.

Ортофосфатну кислоту, крім безпосереднього сполучення P_2O_5 з водою, можна одержати й іншими способами. Технічно її добувають, діючи сульфатною кислотою на природний фосфорит:



Ортофосфатна кислота — біла кристалічна речовина, дуже гігроскопічна. Розчиняючись у воді, вона дисоціює послідовно: спочатку утворюються іони H^+ та $(H_2PO_4)^-$, потім $2H^+$ та $(HPO_4)^{2-}$ і, нарешті, $3H^+$ та $(PO_4)^{3-}$, а тому і солі ортофосфатної кислоти бувають троєкі: однометалічні, наприклад $Na(H_2PO_4)$, двометалічні, наприклад $Na_2(HPO_4)$ — ці обидві солі — кислі, і, нарешті, зормальні триметалічні солі, наприклад $Na_3(PO_4)$.

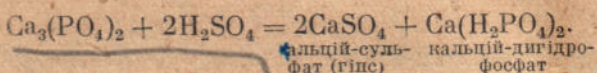
Ортофосфатна кислота — досить сильна кислота, але слабша від кислот хлоридної, нітратної і сульфатної, і тому ці останні досить легко витіснюють її з фосфатів.

§ 114. Значення фосфатів у сільському господарстві. Вище було сказано, що всяка рослина потребує фосфору як матеріалу, потрібного на формування білкових речовин; фосфорне живлення для рослин так само важливе, як і азотне. Фосфор рослини одержують із ґрунту, вбираючи своїм корінням фосфати; якщо цих останніх, придатних для живлення, у ґрунті немає, то й рослини не розвиватимуться. Досліди показали, що 1-т фосфатної кислоти, внесена в ґрунт солями, дає приріст близько 12—14 т хліба, а з кожним збором врожаю з ґрунту виноситься зерном та соломкою близько 4 т фосфатної кислоти на кожні 750 т врожаю. Цю витрату треба поповнювати, щоб підтримувати врожайність ґрунту. В звичайному найдростішому добриві — в гної — фосфорних сполук небагато, і тому треба вносити інші фосфорні добрива.

Як такі здавна вживали два добрива: кістяну муку, яку одержували, розмелюючи обпалені кістки, та розмелений природний фосфорит; в обох добривах основну, важливу для цілей удобрення частину становить кальцій-фосфат $Ca_3(PO_4)_2$. Щоб рослини могли втягти своїм корінням ту або іншу сіль, ця остання повинна бути попереду розчинена у воді. Тим часом, нормальна сіль $Ca_3(PO_4)_2$ у воді нерозчинна; вона розчиняється тільки в кислотах, навіть у дуже слабких, наприклад у карбонатній кислоті, та в тих кислотах, які є в кислих ґрунтах. Тому удобрювати вище-

значеними фосфорними добривами корисне не для всіх ґрунтів, а лише для деяких, наприклад підзолистих, торф'яних; на чорноземі наприклад, наші звичайні злаки майже зовсім не засвоюють фосфоритів.

Щоб фосфорні добрива зробити корисними для всяких ґрунтів, їх попереду обробляють сульфатною кислотою, від чого нерозчинний у воді кальцій-фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ переходить у кальцій-дигідрофосфат, розчинний у воді, за таким рівнянням:

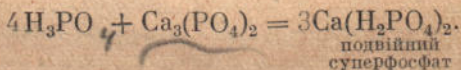


Ця кислота сіль має назву суперфосфату (що означає — кращий фосфат). Її звичайно в суміші з гіпсом і вносять у ґрунт. Зрозуміло, що домішка гіпсу знижує процентний вміст фосфору і збільшує витрати на транспорт.

Щоб усунути цю хибу, іноді готують так званий подвійний суперфосфат: для цього на фосфорит діють більшою кількістю сульфатної кислоти, щоб одержати вільну фосфатну кислоту за рівнянням:



Одержану ортофосфатну кислоту відокремлюють від гіпсу і діють на неї новою порцією фосфориту за рівнянням:



В інших випадках на одержану ортофосфатну кислоту діють вапняним молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при чому реакція відбувається за таким рівнянням:



$\text{CaH}(\text{PO}_4)$ — це теж кислота сіль ортофосфатної кислоти — кальцій-гідрофосфат, і домішки CaSO_4 тут теж немає. Ця сіль зветься преципітатом, або осадженим фосфатом.

На виготовлення суперфосфатів та преципітатів витрачають величезну кількість сульфатної кислоти, а тому зрозуміло, що поширення суперфосфатного виробництва вимагає й посиленого виготовлення сульфатної кислоти. Щоправда, тепер уже є тенденція замінити цю кислоту нітратною кислотою.

В дореволюційній Росії виробляли дуже мало суперфосфатів, а тому і врожаї знімали тоді з полів у багато разів менші, ніж, наприклад, у Німеччині або в Голландії, де добрива широко застосовували.

В післяреволюційний час, як було вже сказано в розділі про азот, на виробництво туків взагалі звернено особливу увагу, і в п'ятирічному плані в хемпромиловості добривну (та зв'язану з нею сульфатнокислотну) промиловість доставлено на перше місце. Зокрема, виробництво суперфосфату вже в 1931 р. дійшло

550 тис. т (в 3,6 раза більше, ніж у 1928/29 р. і в 10 разів більше проти виробництва дореволюційної Росії в межах СРСР). На 1937 р. намічено виробити суперфосфату в 10 разів більше, ніж у 1932 р. Крім старих суперфосфатних заводів — Пермського, Константинівського, Одеського та ін., які поширюють своє виробництво, розпочали роботу два нові великі заводи: Невський та Воскресенський. Потужним виробником фосфорних добрив з апатитів буде також Хібіньський завод¹.

Кальцій-фосфат є також у томасовому шлаку (томас-шлак), що його, як побічний продукт, одержують, при виробництві заліза та сталі (див. «Залізо»); в ньому $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ сполучений з CaO ; цю сполуку виражають формулою: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$. Ця сіль у ґрунтових водах розчинна, а тому може бути поживою для рослин.

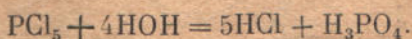
Для живлення рослин однаково потрібні як фосфоровмісні, так і азотовмісні добрива; тому готують складні мішані добрива. Так, нейтралізуючи фосфатну кислоту амоніаком, одержують амоній-гідрофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, який і становить складне добриво під назвою діамофосф; до нього ще іноді домішують амоній-сульфат; одержана суміш має назву лейнафосу.

Крім фосфат-ангідриду P_2O_5 , де фосфор виявляє 5 позитивних валентностей, є ще оксид P_2O_3 — фосфіт-ангідрид, в якому фосфор тільки тривалентний; цей оксид теж кислотний і з водою утворює фосфітну кислоту H_3PO_3 ; як фосфіт-ангідрид, так і фосфітна кислота досить легко окиснюється, перетворюючись відповідно в фосфат-ангідрид та в фосфатну кислоту; отже, вони є відновниками. Є фосфорні кислоти й іншого складу.

§ 115. Сполуки фосфору з галогенами та сіркою. Фосфор безпосередньо сполучається з кожним галогенним елементом, при чому галогенні атоми відімають від атома фосфору або всі п'ять електронів або тільки три з них, а тому фосфор у галогенних сполуках є або п'ятипозитивно заряджений (наприклад $\text{P}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}5\text{Cl}'$), або трипозитивно заряджений (наприклад $\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}3\text{Cl}'$). Відомі такі галогенні сполуки фосфору:

П'ятизарядні		Тризарядні	
$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}5 \text{F}'$ — газ		$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}3 \text{F}'$ — газ	
$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}5 \text{Cl}'$ — тверда крист. речовина		$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}3 \text{Cl}'$ — рідина	
$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}5 \text{Br}'$ — „ „ „		$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}3 \text{Br}'$ — „	
		$\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}3 \text{I}'$ — тверда речовина	

Усі ці галогенні сполуки фосфору легко реагують з водою, при чому галогенні атоми з водневими атомами води утворюють галогеноводневі сполуки, а фосфор з гідроксидом води утворює відповідні кислоти фосфору. Наприклад:



¹ За одним із варіантів Наркомзему загальна потреба на фосфатні добрива на кінець другого п'ятиріччя становитиме 2,8 млн. т P_2O_5 .

Таке діяння води на складні сполуки, як було вже сказано, зветься гідролізом.

Сполуки фосфору з сіркою P_2S_3 та P_2S_5 — тверді речовини, своїми хемічними властивостями аналогічні таким самим кисневим сполукам; вони теж мають кислотний характер, утворюючи сульфокислоти H_3PS_4 та H_2PS_3 .

§ 116. Застосування фосфору. В промисловості фосфор здавна вживають і для виготовлення сірників. Вперше в 1830 р. для цього було вжито білий фосфор. У минулому сірники готували так: скіпку з одного кінця покривали попереду парафіном або сіркою, а потім верхню — пастою з білого фосфору, сурику та клею, й верхню такої головки покривали лаком. Такі сірники запаливались через тертя об будьяку тверду поверхню: під час тертя лакова поверхня стиралась, а відкритий фосфор займався і заплював сірку або парафін, які, згоряючи, прогрівали скіпку до спалахнення. Але робота з білим фосфором як речовиною дуже отруйною, дуже згубно відбивалась на здоров'ї робітників. З 1855 р. швед Гундстрем замінив білий фосфор червоним фосфором (вже неотруйним), при чому червоним фосфором, змішаним з битим склом, сурма-сульфідом та клеєм, покривають боки сірникової коробки; головку сірника готують з суміші бертолетової солі, сірки або сурма-сульфіду, сурьки, свинець-IV-оксиду та інших окисників. Від тертя головки сірника об бічну шорстку поверхню сірникової коробки розвивається тепло, відривається кусочок фосфору, який і займається, від чого розкладається бертолетова сіль, а разом із тим заплюються сурма-сульфід та сірка і дерево сірника.

У військовій справі насамперед використано здатність фосфору під час горіння утворювати білий дим P_2O_5 ; цю здатність фосфору використано для утворення димових завіс, які маскують військо. Для утворення диму фосфор використовують у ручних і рушничних гранатах, а також у гарматних снарядах, в аеробомбах та димових свічках.

Крім того, фосфор використовують у військовій справі як запальну речовину: запальні гранати або міни заряджають розчином фосфору у вуглець-сульфіді, або снаряд наповнюють твердим фосфором. При розриві снаряду фосфор розлітається на найдрібніші частини і опікає або заплює горючі матеріали. Рани від опіків фосфором дуже болючі і довго не гояться.

Деякі фосфоромісні речовини і сам фосфор у малих дозах уживають як ліків при рахіті (хвороба кісток), при хворобах нервової системи, при підупалому живленні та ін.

АРСЕН As

§ 117. Арсен у природі. Добування і властивості. Арсен у природі звичайно зустрічається в сполуках сульфідів (As_2S_3 , As_2S_5), які бувають разом з рудами металів; у виходить він також з екаду арсенідних металів ($NiAs$, $FeAs_2$ та ін.). В СРСР ці останні є на Уралі (Кочкар) та на Північному Кавказі.

Виділений (головним чином при нагріванні арсенового піриту $\text{FeSAs} \cdot \text{FeAs}_2$) у вільному стані арсен відомий у трьох алотропічних відмінах. Звичайний арсен — темносіра тверда речовина з металічним блиском; при нагріванні, не топлячись, він безпосередньо перетворюється в пару, а ця, охолоджуючись, знову утворює твердий арсен, але вже жовтого кольору (друга алотропічна відміна).

Арсен — мало енергійний, а тому, щоб він прореагував, потрібна підвищена температура. З воднем арсен може сполучатись при звичайній температурі, якщо для реакції взяти будьяку сполуку, що має в собі арсен, і діяти на неї воднем у момент його виділення; водень — арсенід AsH_3 , який при цьому утворюється, є безбарвний, дуже отруйний газ, хемічно нейтральний, від нагрівання легко розкладається на металічний арсен (третя алотропічна відміна) та на водень. Нагрітий до 220° арсен на повітрі займається і утворює свій нижчий оксид As_2O_3 — арсеніт-ангідрид або інакше — білий арсен; у ньому арсен тривалентний. Арсеніт-ангідрид As_2O_3 під впливом сильних окисників, наприклад міцної нітратної кислоти, перетворюється у вищій оксид As_2O_5 — арсенат-ангідрид, в якому арсен п'ятивалентний.

Обидва ці оксиди кислотні і з водою утворюють кислоти: As_2O_3 утворює арсенітну кислоту H_3AsO_3 , а As_2O_5 утворює арсенатну кислоту H_3AsO_4 .

Як самі оксиди As_2O_3 та As_2O_5 мають багато спільного з оксидами фосфору P_2O_3 та P_2O_5 , так і кислоти арсену H_3AsO_3 та H_3AsO_4 схожі на кислоти фосфору H_3PO_3 та H_3PO_4 .

З сіркою та галогенами арсен утворює сполуки теж за двома типами — тривалентним та п'ятивалентним, наприклад: As_2S_3 та As_2S_5 і AsCl_3 та AsCl_5 . Усі сполуки арсену дуже отруйні.

§ 118. Застосування арсену і його сполук. Самий арсен додають у невеликій кількості (близько 1,4%) до свинцю при виготовленні дроби; свинцеві він надає твердості та здатності зриватись, коли його, розтопивши, виливати у воду.

Сполуки арсену здавна вживають у медицині як сильно діючі ліки; малі дози його посилюють обмін речовин в організмі. Для цього переважно беруть 1% розчин калій-арсеніту в суміші з спиртом: такий розчин у медицині зветься фаулеровою рідиною. Для боротьби з сифілісом і з поворотним тифом та малярією вживають складних органічних сполук арсену, відомих під назвою «606», або сальварсан, «914», або неосальварсан.

У сільському господарстві сполуки, які мають у собі арсен, використовують для боротьби з різними шкідниками, наприклад з сараною, з різною гусінню тощо, або розприскуючи тверді препарати, або обризкуючи рослини розчинами сполук арсену. Для цього здебільшого беруть «шаризьку» або «швейнфуртську» зелень, яка являє собою подвійну сіль — мідь-арсеніт та мідь-ацетат $[(3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2)_2, \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$. Речовини, яких уживають для боротьби з комахами, зветься інсектицидами. Особ-

ливо зручно вести таку боротьбу, користуючись аеропланами, які можуть проникати в труднодоступні болотяні місця, де звичайно розплоджуються шкідники.

У військовій справі під час останньої війни (1914—1918 р.) органічні сполуки арсену застосовували як чхальні гази. Ці сполуки проходили крізь маски-протигази і викликали таке сильне подразнення слизових оболонок горла та носа, що люди змушені були зривати маски з лица і, звичайно, терпіли, а то навіть і гинули від задушливих речовин, які поширювали навколо війська супротивника розривними снарядами.

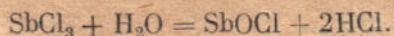
До дуже сильних ОР належать адамсит $[\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}]$ і люїзит $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_3)$. Цей останній, крім сильного подразнювального та отруйного діяння, ще спричиняється до появи на шкірі болючих паривів.

СУРМА (СТИБІЙ) І БІСМУТ

§ 119. Сурма Sb . Сурма дуже подібна до арсену. У природі вона головню увиходить до складу сульфїду, який зветься сурм'яним блиском Sb_2S_3 . Виділена у вільном стані сурма являє собою з зовнішнього вигляду срібlistий метал, який не змінюється на повітрі.

Негативна валентність її дорівнює трьом. З воднем утворює газоподібну сполуку SbH_3 ; дуже схожу на AsH_3 . Позитивна валентність двояка: вона дорівнює трьом і п'яти. Сурма, або інакше стибій, при нагріванні на повітрі згоряє в оксид Sb_2O_3 — стибійIII-оксид. Цей оксид амфотерний; з основами він утворює солі метастибіатної кислоти, наприклад NaSbO_2 , а з кислотами — солі, наприклад з соляною кислотою — стибійIII-хлорид SbCl_3 .

Якщо діяти на сурму міцною нітратною кислотою, то вона утворює, очевидно, ортостибіатну кислоту H_3SbO_4 , якій відповідає вищий оксид Sb_2O_5 — стибіат-ангідрид. Відомі й кислоти: метастибіатна HSbO_3 та піростибіатна $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$. Отже, сурма з її сполуками дуже нагадує фосфор та арсен з їх сполуками, але відрізняється тим, що її оксид Sb_2O_3 амфотерний, а кислота H_3SbO_4 дуже нестійка. І взагалі сурма, як неметал, у зв'язку з її великим порядковим номером далеко слабша, ніж фосфор та арсен. Сполуки сурми з сіркою та галогенами, утворені, як і відповідні сполуки фосфору та арсену, за три- та п'ятивалентним типами, стійкіші, хоча хлориди все таки гідролізуються, але не цілком: так, SbCl_3 утворює, гідролізуючись, так званий стибій-оксихлорид SbOCl за рівнянням:



У техніці сурму застосовують у стопях з металами; так, стоп з свинцю (60%), сурми (25%) та олова (15%) використовують для виливання шрифтів; він зветься друкарським металом. Сурма увиходить до складу стопів для підшипників, наприклад бабітів та ін. В технічній літературі сурму часто називають анти-моном.

Сполуки сурми в медицині вживаються як проносне і як блювотне.

§ 120. Бісмут Ві. Найважчий у групі азоту є елемент бісмут; його звичайно вже відносять до металів. У природі він увіходить до складу бісмутної охри Bi_2O_3 та бісмутного блиску Bi_2S_3 .

Металічний бісмут рожевий метал, кристалічний, крихкий; у повітрі він не окиснюється. З воднем утворює летку сполуку BiH_3 . З киснем при прожарюванні утворює слабкоосновний оксид за тривалентним типом Bi_2O_3 ; далеко важче утворює бісмут вищій кислотний оксид за п'ятивалентним типом Bi_2O_5 , якому відповідає дуже нестійка метабісмутатна кислота HBiO_3 . Металічний бісмут застосовують у стопах, при чому ці стопи мають низьку температуру топлення. Так, стоп Вуда (Bi, Pb, Sn та Cd) топиться при 65° , стоп Розе (Bi, Pb та Sn) топиться при 70° та ін. Такі стопи застосовують як матеріал для запобіжних клапанів у парових котлах, водопровідних трубах; їх використовують для готування стереотипів при друкуванні.

Сполуки бісмуту вживають у медицині як ліки; наприклад, для внутрішнього приймання беруть основний бісмут-нітрат (магістеріум бісмуті), для заживлення зовнішніх ран вживають дерматолу та ксероформу.

§ 121. Узагальнення. Із сказаного легко бачити, що елементи п'ятої групи: азот, фосфор, арсен, сурма та бісмут — мають дуже багато спільних хемічних властивостей; це пояснюється тим, що їх атоми мають у своєму зовнішньому шарі однакову кількість валентних електронів, яка дорівнює п'яти.

Порівняльна таблиця властивостей елементів п'ятої групи та їх сполук

	Азот	Фосфор	Арсен	Сурма	Бісмут
Хемічний символ	N	P	As	Sb	Bi
Атомна вага	14,008	31,02	74,96	121,8	209
Порядковий номер	7	15	33	51	83
Питома вага	0,879 (рідк.)	1,82—2,7	4,69—5,78	6,67	9,8
Температура кипіння	—195,7	280,5	630,5	1440	бл. 1500
» топлення	—210,5	44,5 (білий)	817 (субл.)	630	271
Колір	безбарвний	жовтий,	темносірий,	срібlistий рожевий	рожевий
		пурпуровий, жовтий			
		рубіновий,			
		фіолетовий,			
		чорний			
Зовнішній вигляд	газ	тверді речовини.			
Валентність позитивна	5	5	5	5	5
» негативна	3	3	3	3	3
Типові водневі сполуки RH_3 :	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Хемічний характер водневих сполук	осн.	осн.	нейтральний		
Головні кисневі сполуки	N_2O_5 N_2O_4	P_2O_5 P_2O_3	As_2O_5 As_2O_3	Sb_2O_5 Sb_2O_3	Bi_2O_5 Bi_2O_3
Хемічний характер оксидів	кислотні			кислот. і амфотер.	кислот.
Головні кислоти	HNO_3 HNC_2	H_3PO_4 H_3PO_3	H_3AsO_4 H_3AsO_3	H_3SbO_4 H_3SbO_3	HBiO_3

З таблиці можна бачити, що й у п'ятій групі властивості змінюються залежно від кількості планетарних електронів в атомах еле-

ментів: разом із збільшенням їх числа більшають питомі ваги, температури топлення та кипіння; колір стає дедалі менш світлий; при звичайних умовах найлегший азот — газоподібний, а решта, починаючи з фосфору, — тверді.

З хемічного погляду при однаковій валентності, і позитивній і негативній, здатність до їх виявлення змінюється: в міру зростання порядкового номера слабше виявляється негативна валентність, слабшає й стійкість водневих сполук і більше виявляється позитивна валентність, а одночасно з цим дедалі більше розвиваються основні властивості, при чому в сурмаIII-оксиді Sb_2O_3 яскраво виявляється її амфотерність, а в бісмутIII-оксиді Bi_2O_3 — його основність.

Контрольні запитання

I

1. Який має процентний склад повітря?
2. Чи можна назвати повітря розчином?
3. Як одержати з повітря азот та інертні гази?
4. Назвіть інертні гази повітря. Чому вони інертні?
5. Що привело до відкриття інертних газів?
6. Чим особливо відрізняється азот від своїх аналогів групи?
7. Вкажіть спільні й відмінні властивості фосфору, арсену, сурми та поясніть, як відбивається на властивостях елементів п'ятої групи зміна величини маси їх атомів.
8. Для чого азот потрібний і рослинам і тваринам?
9. Як добувають фосфор?
10. Для чого потрібний фосфор рослинам і тваринам?
11. Перелічіть алотропічні відміни фосфору і вкажіть їх властивості.
12. Дайте загальну характеристику арсену та сурми і відзначте їх відміну від азоту та фосфору.
13. Скільки потрібно (об'ємом) повітря, щоб спалити 10 г фосфору, 5 г арсену та 2 г сурми?
Відповідь: 45,15 л; 9,25 л; 2,72 л.
14. Чим з погляду будови атомів пояснюють однаковість найголовніших властивостей елементів п'ятої групи?
15. Покажіть на прикладах окиснювальну та відновну здатності елементів п'ятої групи і вкажіть, який із них є найкращим окисником і який найкращим відновником.

II

1. Порівняйте валентність, яку виявляють щодо водню (негативна валентність) елементи сьомої, шостої, п'ятої груп, а також порівняйте і хемічні властивості водневих сполук цих трьох груп.
2. Зіставте властивості — і фізичні і хемічні — водневих сполук п'ятої групи елементів з величиною порядкового номера їх атомів.
3. Як добувають амоніак та які його властивості?
4. Для чого застосовують амоніак?
5. Напишіть рівняння реакцій амоніаку з хлоридною, нітратною та сульфатною кислотами.
6. Що буде з нашатирним спиртом, якщо його зберігати у відкритій посудині і, особливо, якщо його підігрівати?
7. Як довести, що група NH_3 має металічний характер?
8. Скільки треба взяти об'ємом повітря, щоб з його азоту одержати 17 г амоніаку?
Відповідь: 14 л.
9. Скільки треба взяти гашеного вапна, щоб одержати амоніак з 50 г амоній-хлориду?
Відповідь: 34,48 г.

III

1. Порівняйте всі п'ятивалентні сполуки елементів п'ятої групи між собою і такі самі тривалентні між собою: що вони мають подібне і що відмінне?

2. Як позначається на ступені кислотних та основних властивостей сполук елементів п'ятої групи величина порядкових номерів їх атомів?

3. Яке значення має фіксація азоту?

4. Яких методів уживають для фіксації азоту?

5. Передіть властивості нітратної кислоти.

6. Що таке царська водка і як вона діє?

7. Які властивості нітратів?

8. Для чого застосовують нітратну кислоту та нітрати?

9. Які оксиди має азот? Перевірте на них закон кратних відношень.

10. Обчислити, скільки треба взяти вихідних матеріалів (NaNO_3 та H_2SO_4), щоб одержати 10 кг нітратної кислоти складу $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Відповідь: 9,4 кг NaNO_3 , 5,4 кг H_2SO_4 і 3 кг H_2O .

11. Що утворюється під час горіння фосфору і який з елементів у цій реакції є окисником і який є відновником?

12. Вкажіть оксиди та кислоти фосфору.

13. Як дисоціює ортофосфатна кислота?

14. Що таке фосфорити, суперфосфат, подвійний суперфосфат та преципітат? Яке вони мають значення в сільському господарстві?

15. Які добрива звуть складними?

16. Які сполуки з галогенами та сіркою утворює фосфор і в чому полягає їх гідроліз?

17. Дайте загальну характеристику оксидів та гідроксидів арсену, сурми та бісмуту. Покажіть, у чому виявляється амфотерність Sb_2O_3 .

18. Зіставте властивості елементів та їх водневих і кисневих сполук сьомої, шостої та п'ятої груп і коротко сформулюйте найважливіші відмінні їх властивості.

19. Які сполуки фосфору та арсену мають значення у військовій справі?

Додаткова література

1. Кайзер и Мозер, Азот воздуха и его использование.

2. Коган, Воздух — источник сырья.

3. Холезов, Получение азота и кислорода.

4. Клод, Жидкий воздух.

5. Мангеймер и Клейн, Азот.

6. Фокин, Синтез аммиака.

7. Слоссон, Азот и война («Созидающая химия», вып. II).

8. Андреев, Азотистые соединения.

9. Колосов, Контактное производство азотной кислоты.

10. Сапожников, Азотная кислота и селитра из воздуха.

11. Николаев, Селитра («Нерудные ископаемые» т. II).

12. Тер-Газарян, Фиксация атмосферного азота.

13. Фокин, Химия цианамиды и его производных.

14. Лукашук, Гелий, его применение и добывание.

15. Чернышева, Гелий.

16. Лукашук, Редкие газы, нахождение их в природе и техническое применение.

17. Сырокомский, Применение редких элементов в промышленности.

18. Флаксерман, Фосфоритовые удобрения и их производство в СССР.

19. Вайнман, Производство суперфосфата.

20. Слоссон, Искусственные удобрения и война («Созидающая химия». Вып. VII).

21. Константинов, Мышьак.

22. Краец, Мышьак.

23. Берлин, Мышьяк на войне и в народном хозяйстве.
 24. Влодавец, Висмут («Нерудные ископаемые», т. IV).
 25. Томсон, Висмут.
 26. Мейер, Отравляющие вещества и их боевое применение.
 27. Некрасов, Химия отравляющих веществ.
 28. Либерман, Химия и технология отравляющих веществ.
 29. Хаин, Бобриковский энергохимический комбинат. Березниковский комбинат.
 30. Гинзбург, Основная химическая промышленность в 1932 г.
 31. Айдинов, Химическая промышленность в пятилетке.
-

РОЗДІЛ XIV

ВУГЛЕЦЬ С І СИЛІЦІЙ Si

Елементи вуглець і силіцій належать до четвертої групи періодичної системи. Атоми їх у зовнішньому шарі мають однакове число валентних електронів, а саме чотири. Тому максимальна їх валентність дорівнює чотирьом, що видно, наприклад, із водневих сполук, які утворюються за типом RH_4 (CH_4 та SiH_4), та з вищих кисневих сполук, які утворюються за типом RO_2 (CO_2 та SiO_2).

Крім вуглецю та силіцію, з найбільш відомих елементів до четвертої групи належать ще олово та свинець, але їх буде розглянуто в розділі про метали.

Запаси вуглецю та силіцію в природі не однакові: силіцію (який увиходить до складу різних сполук) далеко більше (на нього припадає щось із 26% земної кори), ніж вуглецю (вуглецю в земній корі трохи більше 0,4%). Вуглець увиходить до складу сполук, із яких складаються живі організми, тобто рослини та тварини.

Крім сполук вуглецю, які увиходять до складу організмів, штучно одержано їх так багато, що всі вуглецеві сполуки виділено в особливий відділ хемії, який зветься органічною хемією.

Були часи, коли гадали, що сполуки вуглецю, які є в живих організмах (органічні речовини), можуть витворюватись тільки у цих останніх під впливом якоїсь таємничої «життєвої сили» («віталіс»): людина, як тоді казали, може такі сполуки лише руйнувати, але не створювати.

Вперше рішуче відкинуто було цю цілком неправдиву теорію в 1828 р. У цьому році хемік Велер вперше штучно одержав з неорганічної сполуки органічну речовину — карбамід (сечевину) CON_2H_4 , яку витворює організм. До 50-х років XIX віку фактів штучного добування органічних речовин стало більше. Особливо велике враження справили роботи французького хеміка Бертело, який штучно одержав шари (1854 р.). Після цих робіт «життєва сила» втратила всяке значення і замість вищезгаданого, цілком неправильного, «віталістичного» вчення, укріпилось нове вчення, а саме, що органічні речовини складаються й розкладаються за загальними законами перетворення матерії і що ніяких особливих сил для розуміння процесів у живій природі (біологічних процесів) не потрібно. Мертва і жива природа становлять єдину природу, в якій окремі частини раз-у-раз діють одна з одною: речовини організмів формуються з речовин мінеральних і в них же перетворюються, коли руйнуються

організми, становлячи знову сировинний матеріал, з якого формуються нові складні речовини і органічні і неорганічні.

Тепер штучно одержано силу різних органічних речовин (різні спирти, кислоти, цукор, каучук, барвники, ліки тощо) і на підставі цих робіт виявилось, що для успішного проведення різних синтезів потрібні лише докладніше вивчення речовини та вміння підібрати відповідний метод її добувати. Якщо тепер деяких речовин (наприклад білкових) все таки ще не одержано штучно, то це лише є питання часу.

Звичайно, у вуглецевмісних речовинах є свої особливості, але й сполуки інших елементів теж мають свої відмінні властивості. Якщо вуглецевмісні речовини і виділено, як сказано, в особливий розділ під назвою органічної хемії, то це, насамперед, через те, що їх надзвичайно багато: тільки основних органічних сполук налічують уже щось з 400 тисяч, а як порахувати й сполуки, похідні від них, то це число буде понад мільйон. Крім того, в перетвореннях вуглецевмісних речовин є й свої оригінальні закономірності.

ВУГЛЕЦЬ

§ 122. Вуглець у природі. Вуглець у природі почасти становить такі црості речовини, як алмаз, графіт; він є складовою частиною природного вугілля — кам'яного вугілля, антрациту, бурого вугілля. Він також є складовою частиною таких дуже важливих сполук: вуглекислого газу CO_2 , солей карбонатної кислоти H_2CO_3 ; особливо широко розповсюджений кальцій-карбонат CaCO_3 , який утворює вапняки, крейду, мрамур; рідше зустрічається магній-карбонат MgCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ та ін.

З воднем вуглець утворює різного складу сполуки, які увиходять до складу природних газів, що виділяються з надр землі; водневий ж (головний) сполуки утворюють нафту. Крім того, як уже сказано, різноманітні вуглецевмісні сполуки є в тканинах тварин та рослин: жири, вуглеводи, білки та ін.

Алотропічні відмінні вуглецю. Всі різні відмінні елементу вуглецю можна звести до двох основних форм. Форми ці такі: алмаз і графіт.

Алмаз у природі звичайно буває у вигляді невеличких кристалів, вкраплених у деякі гірські породи. Він зустрічається досить рідко: в Південній Африці (в Трансваалі), в Бразилії, Індії та на о. Борнео. Кристали алмазу або безбарвні, цілком прозорі, дуже блискучі й дуже заломлюють світло, або, що буває частіше, вони забарвлені від домішок у жовтуватий або рожевуватий кольори; і, нарешті, зустрічаються алмази і цілком непрозорі — чорні. Питома вага алмазу дорівнює 3,5. Найбільш відмінна властивість алмазу — це його твердість: він твердіший за всі відомі до цього часу речовини¹, і тому

¹ У шкалі твердості алмаз займає найвище (10) місце, а саме: 1 — тальк, 2 — гіпс, 3 — вапняковий шпат, 4 — плавневий шпат, 5 — апатит, 6 — польовий шпат, 7 — кварц, 8 — топаз, 9 — корунд і 10 — алмаз. Твердість за цією шкалою визначають так: наприклад, якщо взята речовина дряпає гіпс, то її твердість буде між 2 та 3.

його і вживають для різання скла, для оброблення твердих каменів та металів, для свердління твердих порід, дрібним порошком — для шліфування самоцвітів та самих алмазів. Відшліфовані на зразок многогранників алмази звуться брильєнтами або діамантами. Алмаз нерозчинний у звичайних розчинниках. При 900° алмаз у кисні згоряє, утворюючи карбонат-ангідрид CO_2 ; без кисню ж при 1000° алмаз перетворюється в графіт.

Графіт у природі зустрічається частіше, ніж алмаз. Родовища графіту є в СРСР на Уралі (Пермська округа), у Східному Сибіру (біля Іркутська), на Кавказі; добрі родовища є на Цейлоні, Мадагаскарі, в Півн. Америці та ін.; його знайдено і в метеоритах. Добувають графіт і штучно, пропускаючи сильний змінний струм через суміш антрациту (або коксу) з кам'яновугільною смолою при наявності каталізаторів. Графіт являє собою чорну кристалічну (кристалічні лусочки) речовину з малим блиском; він м'який і масний на дотик; питома вага його дорівнює 2,2.¹ У кисні, якщо нагрівати його близько 550°, він згоряє, утворюючи карбонат-ангідрид CO_2 ; сумішню нітратної кислоти та бертолетової солі графіт окиснюється і при звичайній температурі спочатку в графітову кислоту, а потім у кислоту мелітову $\text{C}_6(\text{COOH})_6$. Тому що графіт м'який і лишає на папері рису, то його здавна вживають як матеріал для виготовлення олівців: для цього дрібний порошок графіту змішують з дрібним порошком глини, і цю суміш пресують у палички і обпалюють. Чим більше додати глини, тим твердіший буває олівець. У суміші ж з глиною графіт служить матеріалом для вироблення тиглів, які вживають при топленні металів. Графіт може проводити електричний струм, і тому його застосовують для виготовлення електродів. Графіт служить і мастильним матеріалом. Іноді тертьові дерев'яні поверхні просто натирають графітовим порошком. Натираючи графітом, суспендованим у воді («квдаг») або в олії («йлдаг») металічні поверхні, їх оберігають тим від іржавіння.

Графіт можна добувати і з звичайного вугілля, розчинивши його попереду в розтопленому залізі, від чого утворюється чавун; якщо обробляти чавун хлоридною кислотою, то залізо в ній розчиняється, а взяте вугілля випадає графітом. Якщо ж розчин вугілля в розтопленому залізі швидко охолодити, то утворена зовнішня корка застиглого чавуну буде сильно стискувати внутрішні шари і під цим тиском розчинений вугілля перетворюється в дрібні кристалики алмазу, що вперше й довів французький хемік Муассан².

Кристали алмазу й графіту, коли їх дослідили рентгенівськими променями, показали різницю в їх будові, а саме, в алмазі всі атоми вуглецю зв'язані між собою цілком однаково: кожний атом зв'язаний з чотирма іншими атомами вуглецю (рис. 70), віддаленими один від одного на $2,5 \cdot 10^{-8}$ см; у графіті ж вуглецеві атоми утворюють

¹ У природі є ще графіт з питомою вагою 2,26, і тому деякі автори відрізняють дві відміни графіту: α -графіт з питомою вагою 2,26 і β -графіт з питомою вагою 2,22; цей останній стійкіший ніж перший.

² Парсон та Дункай пізніше повторювали спробу Муассана, але алмазів не одержали.

рівнобічні шестикутники з шести атомів, які лежать в одній площині й уміщені у вершинах правильного шестикутника (рис. 71): кожен вуглецевий атом увходить до складу трьох шестикутників і зв'язаний з трьома іншими найближчими вуглецевими атомами, які лежать у тій самій площині, а четвертим зв'язком кожен атом зв'язаний з атомом, який лежить вже в іншій площині, віддаленій від першої більш, як у два рази, ніж віддалені вуглецеві атоми, які лежать у тій самій площині.

Виходячи з такої структури, можна сказати, що в алмазі кожен кристал являє собою ніби одну величезну молекулу з дуже міцно зчеплених між собою атомів вуглецю (звідси зрозуміла надзвичайна твердість алмазу), а в графіті молекулу являє собою кожна площина, яка складається з вуглецевих шестикутників (звідси зрозуміла м'якість графіту, цебто легкість відокремлення площин в місці їх зчеплення).

Алмаз та графіт, як було сказано, є алотропічні відміни одного

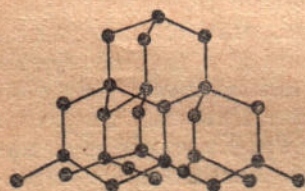


Рис. 70.

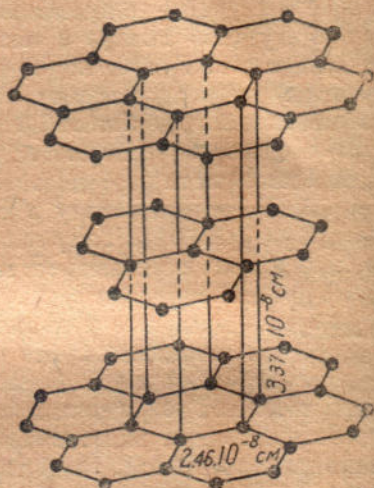


Рис. 71.

й того ж елемента вуглецю; це безумовно впливає, поперше, з того, що всі вони, згоряючи в кисні, утворюють ту саму речовину — вуглець-IV-оксид, подруге, з того, що вони можуть перетворюватись один в один.

Раніше відрізняли ще як самостійну відміну — під назвою аморфного — вугіль, що має вигляд сажі, або вугіль, що утворюється від неповного згоряння деревних порід, а найчистіший — при прожарюванні без доступу повітря або з малим доступом повітря різних сполук вуглецю (наприклад цукру). Але цей вугіль, поперше, буває нечистий, а, подруге, він теж кристалічний, тільки ці кристали мають надзвичайно малі розміри¹.

Сажу звичайно добувають, спалюючи смоли, скипидар, нафту та інші речовини, які згоряють курним полум'ям. Їх спалюють в особливих лампах, уміщуючи над полум'ям обертові залізні барабани, охолоджувані зсередини водою; на цих барабанах і збирається

¹ Останнім часом деякі вчені (наприклад Руф) гадають, що між аморфним вуглем та графітом є все таки основна різниця. Отже, попередній погляд ніби відроджується.

сажа, яку зчищають скребками. Щоб очистити від мінеральних домішок, сажу промивають кислотами, а щоб видалити водень, що його звичайно вбирає в себе сажа, її прожарюють у струмені хлору.

Дешевші сорти сажі одержують, спалюючи при малому доступі повітря берест: дим від горячого береста пропускають через довгий канал з камерою в кінці, в якій натягнуто полотно. Сажа осідає на стінках каналу та на полотні.

Сажу широко використовують як чорну фарбу, потрібну в малярстві, для виготовлення туші, в друкарстві і т. д.

Якщо топлять печі дровами, то з димаря звичайно виходить дим. Дим — це суміш найрізноманітніших продуктів горіння: водяної пари, вуглекислого газу, частинок незгорілого вугілля, продуктів сухої перегонки дерева.

Чим повніше відбувається горіння, то менше має в собі дим речовин, які можуть згорати.

Сухою перегонкою взагалі зветься процес розкладу складних речовин (дерева, кам'яного вугілля, торфу та ін.), якщо їх нагрівати без доступу повітря. При сухій перегонці дерева одержують різні леткі продукти: воду, деревний спирт, ацетатну кислоту, ацетон, газ метан та ін.; в перегонній же посудині лишається вугілля та зола, яка складається з солей переважно калію та кальцію і кислот — карбонатної, фосфатної, силікатної та ін. При сухій перегонці кам'яного вугілля одержують: світільний газ, амоніак, кам'яновугільну смолу, яка містить у собі дуже цінні ароматичні сполуки, та кокс.

У природі поступово відбувається подібний процес зміни рослинних організмів, у наслідок якого утворюються поклади торфу, бурого вугілля, кам'яного вугілля та антрациту. Залишки дерев, гілля, листя попадають на дно водяних басейнів і тут, захищені від безпосереднього діяння кисню повітря шаром води, перегнивають; продукти перегнивання злежуються в щільну масу, яка й має назву т о р ф у. В торфі, особливо молодому, можна ще досить ясно розпізнати останки рослин, з яких він утворився.

Торф містить у собі в середньому близько 60% вуглецю (а свіжа деревина має в собі близько 45% вуглецю).

Разом з дальшим ущільненням торф'яної маси під тиском інших шарів, що налягають на неї, відбувається дальша зміна органічних речовин, і утворюється послідовно б у р е в у г і л л я, яке містить у собі близько 67% вуглецю, а потім к а м' я н е в у г і л л я, яке містить у собі близько 85% вуглецю.

І торф, і буре вугілля, і кам'яне вугілля являють собою не чистий вугіль, а дуже складні суміші різних вуглецевих сполук. Найчистіше копальне вугілля є а н т р а ц и т, який містить у собі до 95% вуглецю.

Головна складова частина деревини — ц е л ю л о з а (квіткови́на), яка має склад $C_6H_{10}O_5$, та лігнін, який просочує целюлозу, такого самого якісного складу; при поступовому перегниванні деревини кисень є частиною вуглецю утворює CO_2 , а водень

з вуглецем утворює CH_4 (метан), які, будвши газами, виділяються а решта маси стає дедалі багатшою на вуглець і біднішою на кисень та водень.

Природне вугілля має дуже велике значення як паливо: воно є головним джерелом для добування енергії в народному господарстві, і тому далі на нього буде звернено особливу увагу.

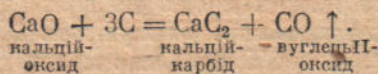
§ 123. Властивості вугля. Чистий вугілля можна одержати, обвуглюючи чистий кристалічний цукор. При звичайних умовах вугілля є твердою чорною речовиною, при звичайній температурі — досить інертною: безпосередньо він сполучається тільки з фтором, при чому утворюється вуглець-фторид CF_4 . З іншими елементами він може взаємодіяти тільки при підвищеній температурі: якщо нагрівати його на повітрі, то, починаючи з 300° , вугілля окиснюється киснем, утворюючи CO_2 — вуглекислий газ, або карбонат-ангідрид; якщо підвищувати температуру далі, то ця реакція прискорюється, при чому вугілля стає здатним прилучати до себе вже не тільки вільний кисень, але й кисень багатьох оксидів та інших кисневих сполук, відіймаючи його від них; отже, він може бути відновником.

Далі ми побачимо, яке велике значення ця реакція має в металургії для добування вільних металів із руд.

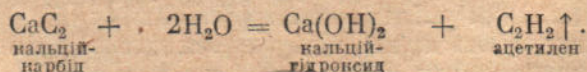
При підвищеній температурі вугілля сполучається й з багатьма іншими неметалами, наприклад з сіркою, утворюючи вуглець-сульфід CS_2 , з азотом, утворюючи ціан C_2N_2 , з воднем, утворюючи метан CH_4 ; безпосередньо не сполучається він тільки з галогенними елементами, за винятком фтору.

Відношення до металів: вугілля у звичайних розчинниках нерозчинний, але розчиняється в розтоплених металах, при чому з багатьма з них він утворює вуглецеві сполуки, так звані карбіди.

Карбіди можна також одержувати, прожарюючи оксиди металів з надвишком вугля. Наприклад:

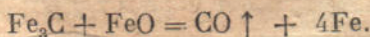


Деякі карбіди характеризуються тим, що легко реагують з водою, утворюючи гідроксид металу та вуглеводень, наприклад:



Інші карбіди, наприклад цементит Fe_3C , з водою не реагують.

Багато карбідів при прожарюванні в присутності повітря або оксидів металів реагують з киснем, при чому вуглець окиснюється у вуглець-ІІ-оксид, наприклад:



Здебільшого в своїх сполуках вуглець чотиривалентний.

Вугілля дуже тугоплавкий і важко вивірюється; він розтоплюється близько 4400° ; у вольтовій дузі він переходить у стан пари і переноситься з одного електрода на другий.

Надзвичайно цінною властивістю вугля є його здатність адсорбувати, тобто згущати на своїй поверхні різні гази й пару. Адсорбувати здатні й інші тверді речовини, особливо ті, які мають велику поверхню. З цього погляду вугіль займає одно з перших місць через свою дуже велику пористість: сама речовина вугля становить в середньому близько 25% об'єму, а 75% об'єму припадає на найдрібніші пори. Щоб одержати такий пористий вугіль, у ньому не повинно лишатись недопаленої деревини, а в його порах — смолистих речовин, які утворюються під час обпалення дерева. Для цього випалений вугіль довго прожарюють спочатку при малому доступі повітря, а під кінець — без доступу повітря.

Щоб збільшити здатність вугля адсорбувати, його, як то кажуть, активують: для цього на вугіль діють водяною парою та розчинами різних солей або фосфатною кислотою. Такий вугіль зветься активованим вуглем (розділ IX).

Яка велика адсорбція вугля, можна бачити з такого прикладу: 10 г його можуть увібрати 50 г хлору, який займає при звичайних умовах об'єм, рівний мало не 15 л¹.

Здатність вугля адсорбувати вже давно використовувала заводська техніка, наприклад на цукрових заводах; цукровий сироп, забарвлений у жовтий колір, знебарвлюють, пропускаючи його через циліндри, наповнені вугіллям; вугілля тут вживають кістяне від обпалених кісток; воно має особливо велику пористість. По винокурних заводах спирт-сирець очищають від сивушних олій, які він у собі має (суміш спиртів, складніших ніж винний спирт), теж пропускаючи через вугілля.

Під час останньої війни, як ми вже згадували в розділі IX, коли почали вживати отруйних газів, вугілля було застосовано для їх вбирання; вугілля, краще активоване, та зерна хемічного вбирника уміщують у коробку, сполучену каучуковою трубкою з гумовою маскою, яку щільно надівають на голову та лице; вхідний отвір міститься на дні коробки; навколо нього роблять ще особливий повстятий фільтр, який затримує дрібно розпорошені тверді частинки (дим при димних завісах); повітря може проходити в маску тільки через коробку з вугіллям. Активоване вугілля, як показали спроби, адсорбує більшість отруйних газів та пари, за винятком вуглець-II-оксиду, якого вугілля не вбирає.

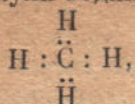
§ 124. Водневі сполуки вуглецю. Різного складу сполук вуглецю з воднем, так званих вуглеводнів, дуже багато; їх викладають звичайно в органічній хемії.

Тут буде розглянуто тільки один, найпростіший вуглеводень — метан CH_4 .

Будову молекули CH_4 розуміють так: тут і атом вуглецю і атом водню виявляють неполярну валентність (ковалентність),

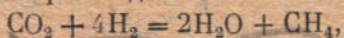
¹ Один об'єм вугля, одержаного з шкаралупи кокосових горіхів, при 20° і атмосферному тиску адсорбує такі об'єми газів: NH_3 —67,7, CO_2 —67,7, CO —21,2, O_2 —17,9, N_2 —15. Досліди показали, що чим нижча температура, тим більше адсорбує вугіль, і чим вища температура кипіння газів, тим більше їх адсорбується.

подібно до ковалентної молекули водню Н : Н, цебто



де електрони вуглецю та водню являють собою їх спільні електрони.

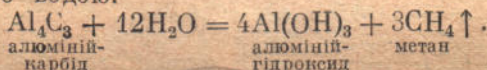
Метан у природі утворюється при гнитті клітковини без повітря, наприклад під водою, і тому він часто-густо виділяється з дна болот, від чого й зветься ще «болотяним» газом. Він же разом з іншими газами утворюється в кишках при метановій ферментації клітковини. Метан виділяється в кам'яновугільних шахтах, чому й зветься також «рудничним» газом; він являє собою також головну частину газів, які виділяються в нафтових родовищах. Штучно метан можна одержати: 1) безпосередньо сполучаючи вугіль з воднем при 1200°, а в присутності каталізатора — при нижчій температурі (250°); 2) з кисневих сполук вуглецю CO₂ та CO, пропускаючи їх у суміші з воднем над нікелем, нагрітим до 200°:



або



3) Практично найпростіше добувати метан з алюміній-карбиду, діючи на нього водою:

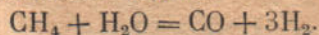


Метан — безбарвний газ, без смаку, нерозчинний у воді; він не утворює ні кислоти, ні лугу, а тому з хемічного погляду є нейтральний газ. Ця сполука тривка: розпадається на вуглець та водень мало не при 700°. Запалений на повітрі метан горить, утворюючи карбонат-ангідрид та воду:



Ця реакція особливо небезпечна, коли в кам'яновугільних шахтах утворюється суміш метану та повітря: від вогню може статися вибух. Через те запалювати вогонь у кам'яновугільних шахтах не можна. Роботу в них проводять при спеціальних лампах (лампа Деві, див. рис. 72 і 73). Вона складається з звичайної масляної лампи, полум'я якої оточене циліндром з металічної сітки. Якщо таку лампу внести у вибухову суміш або в горючий газ, то газ, проходячи в циліндр, згоряє всередині його з невеличкими вибухами, які гасять лампу. Полум'я лампи не передається через сітку назовні, і тому вибухова суміш, що оточує лампу, не займається.

Цікаво, що водяна пара при температурах понад 1000° розкладає метан, при чому виділяється водень:



У техніці користуються цією реакцією, добуваючи водень з природного газу (розділ IV).

Метан нездатний до реакцій сполучення; він може лише вступати в реакції заміщення. Метан, як горюча речовина, являє собою газоподібне паливо: він становить головну складову частину світильного газу, який добувають сухою перегонкою кам'яного вугілля.

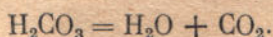
КИСНЕВІ СПЛУКИ ВУГЛЕЦЮ

§ 125. Карбонат-ангідрид і карбо-натна кислота. З кисневих сполук вуглецю тут буде розглянуто тільки ті дві, з якими доводиться зустрічатись у повсякденному житті, а саме: кислотний оксид CO_2 — карбонат-ангідрид (вуглекислий газ) з карбонатною кислотою H_2CO_3 , яка йому відповідає, та нейтральний оксид CO — вуглець II-оксид. У першому оксиді CO_2 вуглець чотиривалентний, а в другому CO він тільки двовалентний.

Карбонат-ангідрид CO_2 у природі утворюється при процесах дихання, горіння вугілля та речовин, які мають у собі вуглець, а також при процесах гниття та тління цих останніх, при різних інших процесах, наприклад при бродінні в гуральництві, броварстві, при випалюванні вапна з вапняків та ін.

В деяких місцях земної кулі CO_2 виділяється з щілин землі («Собача печера» поблизу Неаполя, «Долина смерті» на острові Ява); є він розчинений у природних водах: особливо багато його, наприклад, у кавказьких нарзанах, при чому, коли таке джерело виходить на земну поверхню, частина CO_2 через зменшення тиску відразу ж виділяється в повітря. Дуже багато CO_2 викидається з надр землі при вулканічних вибухах.

Ще більше CO_2 є в природі у зв'язаному стані; він увиходить до складу карбонатів (солей карбонатної кислоти), ангідрид якої являє собою CO_2 :



Найбільш поширені у природі такі карбонати: CaCO_3 — кальцій-карбонат (вапняк, мрамур, крейда), MgCO_3 — магнезит, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — доломіт та ін.

Хоч у повітря надходить дуже багато CO_2 , проте в середньому повітря містить у собі його 0,04%. Очевидно в природі відбуваються такі процеси, при яких CO_2 витрачається. Найважливіший такий процес, це — живлення вуглекислим газом рослин: зелені частини рослин убирають у себе CO_2 з повітря і з допомогою сонячної енергії та зеленої речовини — хлорофілу — розкладають увібраний CO_2 на вуглець та кисень; кисень виділяється знову в атмосферу, а вуглець у рослинах іде на утворення різних вуглецевих сполук,



Рис. 72.

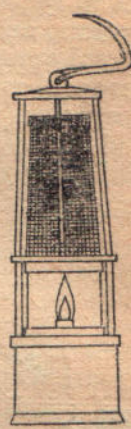
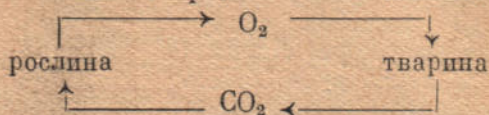


Рис. 73.

найважливішими з яких є: крохмаль, цукор та білки¹. Отже, рослина являє собою в природі першу лабораторію, в якій із мінеральних речовин формуються речовини органічні. Тварини, а разом з ними і людина, живлячись рослинами або травоядними тваринами, вводять у свої організми органічні речовини і відповідно їх перетворюють. Утворені в організмі людини та тварин продукти окиснюються, причому знов утворюється CO_2 , який і виділяється назад у повітря. Внаслідок такого процесу в повітрі й не скупчується багато CO_2 .

Цей кругообіг можна зобразити такою схемою:



Отже, речовини, що містять у собі вуглець, є посередниками, через які сонячна енергія використовується як в організмах, так і взагалі в житті природи.

У розділі «Повітря» було вказано, що CO_2 має здатність вбирати теплові промені, а тому і відіграє велику роль в обміні тепла між землею та всесвітом. Вуглекислий газ відносно землі відіграє роль скляних рам в оранжереях: пропускаючи крізь себе на землю світлові промені, вуглекислий газ назад не пропускає тепла, яке випромінює земля. За обчисленням Арреніуса, коли б з повітря зник увесь вуглекислий газ, то середня температура землі знизилася б на 21° .

Д о б у в а н н я. Штучно карбонат-ангідрид у лабораторіях одержують, діючи кислотами на мрамур або будьякий інший карбонат. Наприклад:



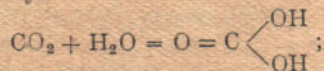
Карбонатна кислота, яка при цьому утворюється, надто нестійка сполука, і тому відразу ж розпадається на CO_2 та H_2O :



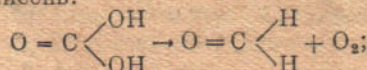
Реакція відбувається при звичайній температурі і тому звичайно її проводять у приладі Кішпа.

В заводських умовах карбонат-ангідрид добувають, прожарюючи вапняк (CaCO_3) у спеціально сконструйованих печах, що діють

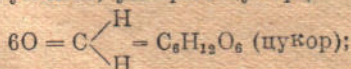
¹ Докладніше цей процес можна зобразити так: CO_2 з водою утворює карбонатну кислоту:



карбонатна кислота відновлюється в формальдегід — метанал, при чому виділяється вільний кисень:



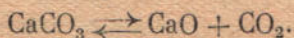
метанал далі, конденсуючись, утворює цукор:



з цукру утворюється крохмаль.

безперервно. На рис. 74 показана одна з таких печей. У верхній частині печі відбувається попереднє нагрівання засипаної зверху суміші вапняку з коксом гарячими газами, які мають у собі CO_2 . При 850° починається розклад (дисоціація) кальцій-карбонату CaCO_3 на CaO та CO_2 . Найлегше він розкладається в середині печі, де температура найвища. В нижній частині печі при температурах, нижчих за 850° , кальцій-оксид, який утворився в наслідок розкладу вапняку, охолоджується повітрям, потрібним для спалювання коксу, яке подають у нижню частину печі. Повітря надходить холодне, але поступово воно нагрівається, набуваючи найвищої температури всередині печі від коксу, який тут енергійно горить. Процес іде ще краще, коли печі опалюють генераторним газом (про нього див. далі при вуглець-II-оксиді).

Реакція з вапняком відбувається за таким рівнянням:



Ця реакція, поперше, ендотермічна і, подруге, оборотна. Коли її проводити в замкненому просторі, то вона не йшла б до кінця, бо настав би такий момент, коли скупчений CO_2 при тискові, що утворився б у цих умовах, почав би реагувати навпаки з CaO , утворюючи CaCO_3 , і, кінець-кішцем, настала б хемічна рухома рівновага в цьому гетерогенному (різнорідному щодо фізичного стану речовин, які беруть участь) середовищі. Утворюваний CO_2 безперервно видаляється з печі, в наслідок чого тиск знижується, що допомагає реакції йти до кінця. Кальцій-оксид CaO , який, крім CO_2 , утворюється при реакції, являє собою цінний матеріал, більш відомий під назвою негашеного вапна.

Властивості карбонат-ангідриду CO_2 . Це в безбарвний газ, у півтора рази важчий за повітря; його можна як і рідини, переливати з однієї посудини в іншу. Карбонат-ангідрид мало розчинний у воді (при 0° та 760 мм в одному об'ємі води розчиняється 1,71 об'єму CO_2); якщо збільшувати тиск, то розчинність CO_2 більшає; з цього і користуються, виготовляючи шипучі води, газовані пиво та вина. Під збільшеним тиском він

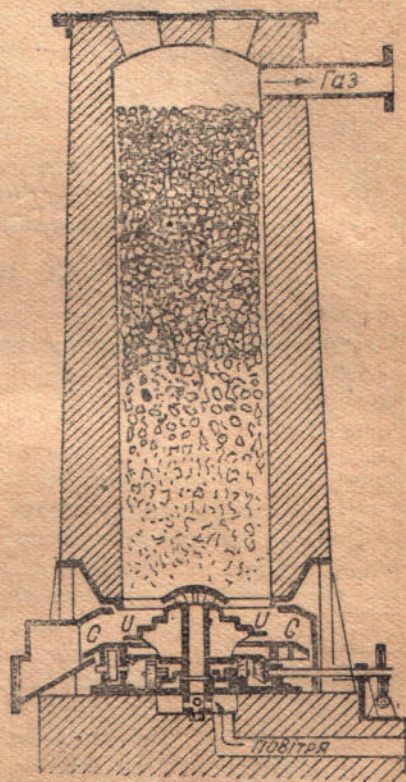


Рис. 74.

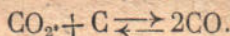
легко скраплюється, а потім і твердне. Рідкий вуглекислий газ зберігається в сталевих бомбах під тиском (рис. 75). При випаровуванні рідкого CO_2 частина його звітряється, ще більш охолоджуючи частину, яка не встигла випаруватись, від чого ця остання замерзає, утворюючи білосніжну тверду масу.

Твердий карбонат-ангідрид відомий під назвою «сухого льоду». Цей сухий лід американці вперше застосували для зберігання (особливо транспортуючи залізницями) нетривких харчових продуктів; користуючись «сухим льодом», легко одержати температуру — 90° .

CO_2 — дуже стійка сполука: кисень від нього можна відняти тільки при високій температурі; при цій умові кисень можна відняти, діючи енергійними металами, наприклад калієм, натрієм, кальцієм, магнієм або воднем; вони віднімають увесь кисень, наприклад:



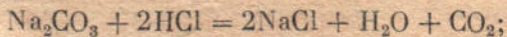
а такі метали, як залізо, цинк, нікель, а також вугіль, відімають тільки половину кисню, наприклад:



У цих реакціях CO_2 є окисник.

Через таку стійкість карбонат-ангідриду, зрозуміла річ, при звичайних умовах горіння в ньому не відбувається: запалена скіпка в ньому гасне.

На цій підставі карбонат-ангідрид використовують як засіб проти пожежі. Звичайно вогнегасники являють собою металеву посудину, наповнену твердим натрій-карбонатом Na_2CO_3 ; у верхній частині посудини є ґратчаста коробка, в яку уміщена запаяна скляна трубка з розчином хлоридної кислоти. Посудину загвинчують кришкою, крізь яку проходить ударник (штифт з головкою); у верхній частині посудини є відкрита трубка для виходу CO_2 . Щоб вогнегасник діяв, треба, тримаючи його за ручку, вправлену в дно, вдарити головкою штифта об підлогу; тоді штифт ударить і розіб'є трубку з кислотою, кислота виллється на Na_2CO_3 і відбудеться реакція:

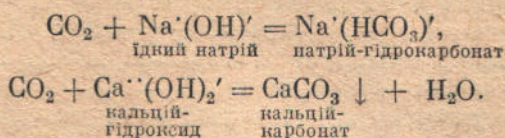


CO_2 тиснутиме на вміст циліндра, і цей вміст, продовжуючи виділяти CO_2 , з силою викидатиметься з вогнегасника й відштовхуватиме від горящого предмету повітря, а від цього припиниться й горіння.

Тварини в атмосфері CO_2 вмирають від задущення.

Карбонат-ангідрид, як сполука насичена (тобто в якій вуглецевий атом виявив усі свої валентності), прилучати до себе нічого не може, і тому зрозуміло, що він і не горить.

З хемічного погляду CO_2 , як було сказано, є кислотним оксидом, і тому він реагує з основами, наприклад:



Ця остання реакція, як побачимо далі (в розділі про цемент), пояснює застосування вапняного тіста (вапно, вода та пісок) як зв'язної речовини в будівництві. Вода, в якій розчинений CO_2 , набуває кислого смаку; синій лакмус від такої води червоніє; очевидно при цьому утворюється карбонатна кислота:



У вільному стані її не одержано, бо вона легко розпадається на H_2O та CO_2 . Склад її виводять із складу карбонатів, які вже досить стійкі. Щоправда, й вони здебільшого розпадаються при нагріванні, виділяючи CO_2 та утворюючи оксид металу, як це було показано вище на прикладі CaCO_3 . Усі кислоти витискують карбонатну кислоту з її солей (карбонатів), на чому і обґрунтовано добування CO_2 .

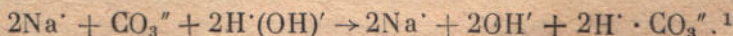
Карбонатна кислота — двоосновна й дуже слабка кислота, цебто дуже мало дисоціює на іони, при чому дисоціація відбувається послідовно: попереду утворюються іони H' та $(\text{HCO}_3)'$, а потім уже, далеко важче, дисоціює і іон $(\text{HCO}_3)'$ на H' та $(\text{CO}_3)''$. Звідси зрозуміло, що і солі карбонатної кислоти можуть бути двоєкі: кислі, наприклад NaHCO_3 , які звуться *гідрокарбонатами*, і нормальні, наприклад Na_2CO_3 , які звуться *карбонатами*.

Здебільшого солі карбонатної кислоти нерозчинні у воді; з карбонатів розчинні лише карбонати лужних металів (Na та K); з гідрокарбонатів розчинні й гідрокарбонати деяких інших металів, наприклад $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ та ін.¹

Через розчинність $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ у воді морські тварини можуть діставати з неї матеріал (CaCO_3) для будовання своїх черепашок, з яких після смерті тварин утворюються крейда або коралові рифи.

Гідроліз. Розчини карбонатів натрію й калію Na_2CO_3 та K_2CO_3 мають *лужну* реакцію, хоч від розчинів нормальних солей треба було б сподіватись нейтральної реакції, як це спостерігається, наприклад, у розчинах натрій-хлориду NaCl або натрій-нітрату NaNO_3 . Очевидно, карбонати від діяння води (при розчиненні) можуть так зміноватися, що утворюються іони $(\text{OH})'$, від яких і залежить лужна реакція.

Таку зміну можна виразити рівнянням:



При цій реакції може утворитись карбонатна кислота, яка дуже мало дисоціює; через те така реакція, за загальним правилом, мусить

¹ З'явлення OH' пояснюється малою дисоціацією гідрокарбонатона HCO_3' : $\text{CO}_3'' + \text{H}'\text{OH}' \rightarrow \text{HCO}_3' + \text{OH}'$.

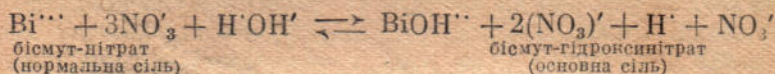
відбутися; вона справді й відбувається, і тому скупчуються іони (ОН)', а значить, і виникає лужна реакція. Такий процес розкладу солей водою, як було вже сказано, зветься гідролізом (від грецького слова гідор — вода та ліо — розкладаю). Гідролізові підпадають не тільки карбонати, але й солі інших слабких кислот, наприклад сульфіти, сульфіди тощо.

Якщо сіль утворена сильною кислотою, але слабкою основою, то такі солі теж гідролізують, тільки з тією різницею, що такі розчини мають кислую реакцію. Наприклад:



Ця реакція відбувається тому, що утворюється слабка основа $\text{Al}(\text{OH})_3$, мало розчинна у воді, яка мало дисоціює; реакція розчину буде кисла від утворених вільних іонів H' .

Якщо гідроліз іде до кінця, то в наслідок його утвориться, як це видно з вищенаведеної реакції з AlCl_3 , гідроксид металу та кислота; якщо ж гідроліз до кінця не доходить, то утворюються основні солі. Наприклад:



Як видно з наведених прикладів, процес гідролізу є протилежний процесові нейтралізації.

Застосування карбонат-ангідриду. Вище було вже згадано про деякі застосування карбонат-ангідриду: для охолодження, для вогнегашення та для газування різних мінеральних вод, пива й вина. Дуже багато цього газу витрачається у виробництві цукру, де ним користуються при процесі розкладу кальцій-сахарату. Дуже багато CO_2 йде також на виготовлення соди Na_2CO_3 за методом Сольвея (розділ XVII) та для виготовлення свинцевого біліла (розділ XX) $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCO}_3$. Користуються також CO_2 , очищаючи розчини солей, для виділення з них кальційних і магнійних солей.

Крім усього вказаного, CO_2 вживають для виготовлення добрив. При нагріванні в закритій посудині вуглекислого газу та амоніаку утворюється сечовина, або карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, який являє собою дуже добре азотовмісне добриво.

В медицині води, насичені вуглекислим газом (наприклад нарзан), здавна вживають як лікувальні води.

Взагалі треба зазначити, що з усіх мінеральних кислот, які мають практичне застосування, перше місце щодо масштабу виробництва належить карбонат-ангідридові.

§ 126. ВуглецьII-оксид. Вище було зазначено, що CO_2 при високій температурі може реагувати з вуглем і утворювати вуглецьII-оксид за рівнянням:



¹ Перша стадія гідролізу відбувається за таким іонним рівнянням:
 $\text{Al}^{+++} + 3\text{Cl}' + \text{H}'\text{OH}' \rightarrow \text{Al}(\text{OH})'' + 3\text{Cl}' + \text{H}'.$

Ця реакція майже цілком іде направо при 1000°.

Утворення CO можна легко спостерігати на кінець горіння в печах: CO₂, який утворюється спочатку, проходячи по поверхні розжареного вугілля, перетворюється в CO, а цей останній, якщо є повітря, знову згоряє, утворюючи CO₂ (блакитні вогники). Те саме можна спостерігати в самоварній трубці: спідні, найближчі до ґрат, вуглини згоряють, утворюючи CO₂, а CO₂, проходячи через верхні розжарені шари вугілля, перетворюється в CO.

У заводській практиці цю реакцію проводять у так званих генераторах — приладах, наповнених коксом; через шар розжареного коксу продувають повітря, вуглець спідніх шарів коксу згоряє в CO₂, а цей, проходячи через розжарені вищі шари коксу, перетворюється в CO. Добувана таким способом суміш CO з азотом продуваного повітря має назву генераторного газу; його вживають як газоподібне паливо для одержання високих температур¹.

На рис. 76 зображено найпростіший тип генератора: генератор наповнений грудками коксу, який попереду розпалюють і після того знизу вдувають повітря, від чого нижні шари коксу згоряють, утворюючи CO₂; утворений CO₂ іде у верхні шари коксу, де вже мало повітря, і тут CO₂, реагуючи з коксом, утворює вуглецьII-оксид. Кінець-кінцем утворюється генераторний газ — суміш вуглецьII-оксиду з невеликою кількістю CO₂, який не встиг прореагувати з коксом. Таку суміш газів, як газоподібне паливо, вживають під назвою генераторного газу. В міру згоряння коксу в генератор додають через верхній отвір нові порції коксу, і процес може йти таким чином безперервно.

Якщо ж у генератор через розжарений кокс пропускати водяну пару, то також утворюється вуглецьII-оксид, але вже в суміші з

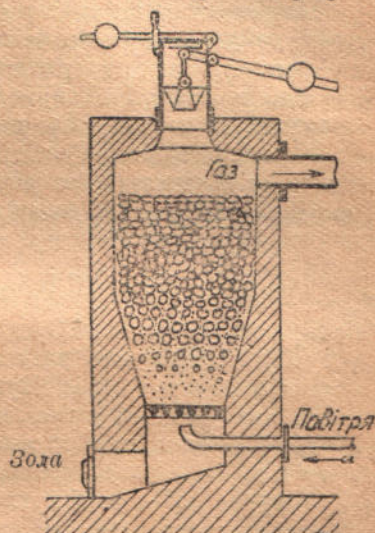
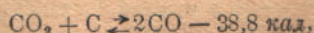


Рис. 76.

¹ При згорянні граммолекули CO в CO₂ виділяється 68 000 кал тепла, а при згорянні грама атома вуглецю, в CO₂ виділяється 97 200 кал; звідси, віднімаючи першу суму калорій від другої, одержуємо 29 200 кал, тобто виходить, що, коли б грамом вугля згоряв безпосередньо в CO, виділялося б тільки 29 200 кал. В дійсності ж, незалежно від кількості наявного кисню при горінні вугля, завжди утворюється CO₂, і тільки при малому доступі кисню та при відповідній температурі CO₂ перетворюється у вуглецьII-оксид CO за ендотермічною реакцією:



що впливає і з теорії, якщо 29 200 кал відняти від 68 000 кал.

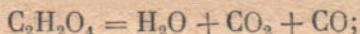
воднем, за рівнянням:



Така суміш вуглець II-оксиду та водню, як відомо, зветься в о д я н и м г а з о м (розділ IV). А тому що під час вдунання водяної пари розжарений кокс поступово охолоджується і реакція через це припиняється, то звичайно, щоб підвищити температуру, через деякий час знову продувають повітря (замість водяної пари) і знов одержують генераторний газ. Коли кокс знову розжариться, то знову продувають водяну пару і знов одержують водяний газ і т. д.

Можна через генератор одночасно пропускати і повітря і водяну пару, добуваючи таким чином суміш генераторного і водяного газів; ця суміш дістала назву г а з у Д а у с о н а. Всі ці гази, як буде сказано в розділі «Паливо», широко використовують у заводській практиці як газоподібне паливо, що дає високі температури.

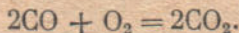
У лабораторіях вуглець II-оксид найчастіш одержують, нагріваючи оксалатну (щавельову) кислоту $C_2H_2O_4$ з міцною сульфатною кислотою, при чому оксалатна кислота розпадається, виділяючи H_2O , яку втримує сульфатна кислота, CO_2 та CO :



пропускаючи суміш CO_2 та CO через розчин лугу, звільняються від CO_2 і одержують чистий вуглець II-оксид.

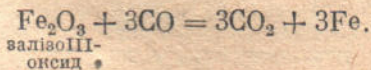
В л а с т и в о с т і. Вуглець II-оксид — безбарвний газ, без запаху, нерозчинний у воді, який, значить, не утворює з нею ні кислоти, ні основи, тобто з хемічного погляду ц е — н е й т р а л ь н и й о к с и д.

У вуглець II-оксиді вуглецевий атом, замість своїх звичайних чотирьох валентностей, виявляє тільки дві валентності; через це вуглець II-оксид є сполука н е н а с и ч е н а, яка, виходить, здатна безпосередньо сполучатись з іншими речовинами. Це і є найхарактернішою властивістю CO . Так, вуглець II-оксид має властивість сполучатись з киснем: при наявності кисню він горить блакитним полум'ям, утворюючи CO_2 :



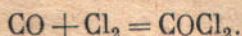
Згоряючи, CO виділяє багато тепла; якщо спалювати CO в чистому кисні, то температура доходить 1400° . Техніка, як побачимо далі, і використовує CO для одержання високих температур.

CO легко при підвищеній температурі віднімає кисень від оксидів багатьох металів, при чому ці останні виділяються у вільному стані, наприклад:

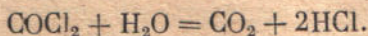


Цю реакцію, як побачимо далі, широко використано в так званому доменному процесі для виділення заліза з його руд. Через таку властивість вуглець II-оксид, як видно, є сильний в і д н о в н и к.

Крім кисню, вуглець II-оксид легко прилучає до себе, наприклад, хлор, утворюючи сполуку COCl_2 , яка зветься *фосгеном*; ця реакція легко відбувається при діянні сонячного світла на суміш рівних об'ємів CO та Cl_2 :



Фосген є безбарвна рідина, яка кипить при $+ 8^\circ$; з водою реагує, утворюючи CO_2 та HCl :



Фосген, як і хлор, є дуже задушлива речовина: він уражає дихальні органи, а також і слизові оболонки очей, носа та горла і, крім того, сильно діє на м'язи серця та на нервову систему. Як отруйну речовину, фосген було вжито під час останньої війни (1914—1918 р.) спочатку в суміші з хлором для утворення газової хвилі, а пізніше фосгеном наповнювали артилерійські снаряди («зелений хрест») та газометні бомби; в кінці війни фосгеном просочували грудочки подрібненої пемзи і ними наповнювали розривні снаряди. При розриві снаряду фосген повільно випаровував з грудочок пемзи і отруював повітря на довгий час. В мирний час фосген являє собою один із сировинних матеріалів для виготовлення різних анілінових фарб. Ним же користуються й для знищення деяких видів сільськогосподарських шкідників.

Сам вуглець II-оксид теж дуже отруйний; від нього чадіють, а тому він і зветься *ч а д н и м г а з о м*; вдихання невеличких кількостей вуглець II-оксиду вже викликає головний біль та сильне серцебиття, а домішка до повітря 1% вуглець II-оксиду викликає серйозне отруєння і навіть смерть — як від задушення. Пояснюється це так: кров має в собі речовину *гемоглобін*, яка здатна при протіканні крові через легені утворювати нестійку сполуку з киснем червоного кольору — *оксигемоглобін*; ця сполука, коли кров циркулює в організмі, легко розкладається, при чому кисень лишається в тканинах тіла, а оксигемоглобін, який утратив кисень, знову вертається в легені і тут знову забирає кисень і розносить його в організмі. Якщо ж у повітрі є вуглець II-оксид, то гемоглобін сполучається з ним, утворюючи речовину, яка вже нездатна прилучати до себе кисень; така кров не може постачати організмові кисень, а тому й настає задушення.

Від учадіння, якщо своєчасно вжити заходів, можна вилікуватись, енергійно вдихаючи свіже повітря або, ще краще, чистий кисень, при чому сполука гемоглобіну з вуглець II-оксидом повільно розкладається: вуглець II-оксид поступово окиснюється в CO_2 , і гемоглобін знову стає здатним вбирати кисень.

У побутовій мові є вираз «*т х н е ч а д о м*». Цей вираз не цілком правильний: вчадіння викликає вуглець II-оксид, а він запаху не має.

Річ у тім, що вуглець II-оксид утворюється найчастіше разом з іншими продуктами (так званими продуктами сухої перегонки), які мають типовий чадний запах (запах диму), з чого й роблять

висновок про появу чадного газу. Але поява запаху далеко не завжди може супроводити утворення вуглець-II-оксиду, і тому можливі випадки і цілком непомітного вчадіння.

Вуглець-II-оксид легший повітря; в останньому він легко розходиться, а тому його й не вживали під час війни 1914—1918 рр. як отруйну речовину. А проте, він завжди є на полях битв. У сумішах газів, які утворюються при розриванні снарядів, його може бути від 40 до 70%. Якщо розрив стався на відкритому місці, то, як сказано, вуглець-II-оксид швидко розійдеться в повітрі; якщо ж розрив снаряду стався в закритому місці — в траншеях, окопах і в таких інших місцях, то вуглець-II-оксид затримається в них і легко може отруїти людей, які там будуть.

Через те в протигази звичайно вводять речовини (каталізатори), які прискорюють окиснення вуглець-II-оксиду в карбонат-ангидрид.

В мирний час вуглець-II-оксид дістав дуже важливе технічне застосування не тільки як добре газове паливо, але й як вихідний сировинний матеріал для добування різноманітних продуктів, наприклад деревного спирту C_2H_5O , різних водневих сполук вуглецю, які утворюють рідке паливо, для добування кислот — ціанідної (сиильної) HCN , форміатної (муравиної) H_2CO_2 та ін.

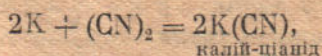
Вуглець-II-оксид при температурі близько 150° може сполучатися з деякими металами і утворювати сполуки, що зветься карбонілами, наприклад $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, які мають і практичне значення.

З інших сполук вуглецю нагадаймо тут ще про вуглець-сульфід CS_2 , ціан C_2N_2 та ціанідну кислоту HCN .

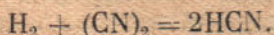
Вуглець-сульфід CS_2 одержують, діючи паровою сіркою на розжарені вугілля або кокс; він являє собою отруйну, дуже рухливу рідину, яка в неочищеному стані має запах гнилої редьки; ця рідина дуже легко випаровується (тем. кип. $46,2^\circ$) і її пара легко займається навіть від злегка нагрітої скляної палички, а суміш її пари з повітрям при запалюванні дуже вибухає. Вуглець-сульфід уживають, поперше, для розчинення олій, жирів, воску, сірки, фосфору; його вживають для добування штучного шовку (віскозу), а також для виготовлення гуми; в сільському господарстві вуглець-сульфідом користуються для боротьби з шкідниками: від пари CS_2 гине багато комах і навіть такі чималі шкідники, як ховрахи.

Ціан C_2N_2 . При високій температурі — у вольтовій дузі — в атмосфері азоту безпосередньо сполучаються між собою вуглець та азот: утворюється дуже отруйна газоподібна речовина ціан $(CN)_2$. Є й інші способи добувати ціан.

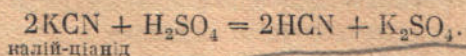
Ціан може сполучатися з металами, наприклад:



з воднем він утворює водень-ціанід, який зветься ціанідною кислотою:



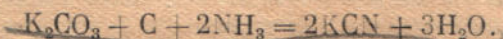
Ціанідна (синильна) кислота HCN. Добувають її з солей — ціанідів, діючи на них кислотами, наприклад:



Калій-ціанід добувають із жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, яку в свою чергу одержують, прожарюючи органічні речовини, що мають у собі азот, з залізом та поташем (K_2CO_3). При нагріванні без доступу повітря $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розкладається за таким рівнянням:



Калій-ціанід добувають також, пропускаючи амоніак над розжареною сумішшю калій-карбонату та вугілля, за рівнянням:



Калій-ціанід — тверда речовина, розчинна у воді; легко розкладається від діяння навіть слабких кислот (наприклад карбонатної кислоти), при чому утворюється ціанідна кислота.

Ціанідну кислоту останнім часом технічно добувають, діючи амоніаком на вуглець-ІІ-оксид під великим тиском в присутності каталізаторів, за рівнянням:



Ціанідна кислота HCN є безбарвна рідина з запахом гіркого мигдалю, яка легко переходить у пару (темп. кип. $26,5^\circ$). Вона є одноосновною слабкою кислотою.

Ціанідна кислота — сильна отрута, яка майже вмить убиває навіть великі організми: дози в 0,05 г досить, щоб убити дорослу людину. Під час останньої війни її теж певною мірою застосовували як отруйну речовину. За протиотруту може служити водень-пероксид H_2O_2 . В мирний час ціанідну кислоту вживають для дезинфекції, для боротьби з комахами та в деяких хемічних виробництвах. Ціаніди вживають для гальванічного покриття металевих виробів дорогінінними металами (наприклад золотом), а також для добування золота і срібла з руд.

§ 127. Горіння. Полум'я. Вугіль та різні вуглецевмісні речовини при підвищеній температурі легко входять в реакцію сполучення з киснем і, сполучаючись, виділяють так багато тепла, що продукти реакції розжарюються й починають світитись, цебо при реакції часто з'являється полум'я; тоді реакція має назву горіння.

Горінням у широкому розумінні цього слова можна назвати кожную хемічну реакцію, при якій виділяється тепло та світло.

Над горінням та паливом треба спинитись довше через особливу їх важливість у справі добування теплової енергії, необхідної як у щоденному житті, так і, особливо, в фабрично-заводській промисловості.

Горіння, як і всяка хемічна реакція, може розпочатись тільки при певних умовах і, насамперед, при певних т е м п е р а-

турних умовах, при чому температура початку горіння (температура займання) для різних речовин різна. Наприклад, щоб спалахнув фосфор, для цього, як було сказано, досить диткнутись його злегка нагрітою скляною паличкою, а щоб запалити сухі дрова, потрібна температура мало не 300° ; кам'яне вугілля займається близько 400° , водень — близько 600° і т. д.

Реакція сполучення горючої речовини з киснем починається і при нижчих температурах, але тоді вона відбувається дуже повільно, і тому не буває спалаху. Якщо ж тепло, яке при цьому виділяється, не розсіюється, а скупчується, то воно допомагає прискоренню реакції; в наслідок цього через деякий час реакція може відбутись і швидко, і тоді вже може з'явитись і полум'я. Такий процес зветься самозайманням. Він часто трапляється на вугільних складах, на складах з борошном, зерном, з вогною травою, якщо ці матеріали складені щільно без відповідної вентиляції. Почата реакція горіння підтримується тим теплом, яке виділяється під час самого горіння; якщо цього тепла буде замало, то реакція (горіння) припиниться. Посилений приплив холодного повітря (наприклад при задуванні запаленої свічки) або поливання горячого матеріалу водою, яка має, як відомо, дуже велику теплоємність, припиняють горіння.



Рис. 77.

Звичайні горючі матеріали є такі: дерево, природне вугілля, торф, нафта та ін. Всі вони містять у собі складні сполуки, до складу яких увходять головним чином вуглець, водень та кисень. Згоряючи, вуглець утворює CO_2 , водень — H_2O ; при цьому, як бачимо, кисню витрачається більше, і тому треба, щоб при горінні його було достатньо; кисень постачає повітря, яке надходить у точку; повітря часто попередньо підігрівають, щоб не знижувалась температура і щоб через це охолодження не сповільнювалась реакція.

Згоряння зазначених складових частин палива відбувається не з однаковою швидкістю: насамперед згорає водень, а потім повільно і вуглець; цей останній деякий час лишається в полум'ї, утворюючи розжарену до свічення сажу.

Це легко довести: треба тільки вивчити структуру полум'я. Для спроби можна взяти хоча б полум'я свічки.

Полум'я свічки (рис. 77) має форму конуса. Якщо обережно внести в цей конус шматок білого картону, то на ньому позначаються концентричні чорні кружки, при чому всередині їх буде світлий простір, який відповідає конусові *aa*; кружки, найближчі до центра (конус *efg* — дужче світиться) і ті, які лежать за ними (конус *bcd* — слабше світиться), забарвлені в чорний колір. Чорне забарвлення кружків залежить від дуже дрібних частинок вугля (сажа), який згорає повільно; швидкість згоряння його збільшується в міру того, як він наближається до зовнішніх шарів конуса, куди легше має доступ повітря; в зовнішньому конусі, який має ясно-фіолетове забарвлення, вугілля остаточно згорає, утворюючи CO_2 .

У внутрішній частині (темній, а на картоні — ясніша частина)

полум'я горіння не відбувається; тут горючий матеріал (наприклад у свічці — стеарин) частково розкладається на простіші (але ще не найпростіші) щодо складу газоподібні сполуки. Їх легко можна бачити: вони утворюють білий дим, коли задувати свічку. Цей дим можна зібрати окремо: для цього в темну частину *a* полум'я треба вставити скляну трубочку, і нею відразу ж почне виходити біла пара (продукти розкладу стеарину), яку легко можна запалити.

Що у внутрішній частині полум'я температура невисока, в цьому легко можна упевнитись простою спробою: треба швидко внести в неї голівку сірника, і вона не займеться, а займеться та частина сірника, яка буде в зовнішньому конусі полум'я.

Взагалі кожний горящий з полум'ям матеріал — твердий або рідкий — спочатку перетворюється в газоподібні речовини, які потім уже поступово і згорають. Якщо згорання відбувається дуже швидко, то його звичайно супроводить вибух, бо протягом короткого часу виділяється дуже багато тепла, від якого швидко збільшується об'єм водяної пари та вуглекислого газу, що при цьому утворюються; ці останні різко відштовхують навколишнє повітря і воно з силою вдаряє у вушну раковину і різко подразнює кінці слухового нерва.

Полум'я буває або бліде, неясне, або світле. Свічення полум'я залежить від присутніх у полум'ї твердих частинок. Щоб у цьому упевнитись, треба тільки пригадати яскраве полум'я горящого магнію (у полум'ї є розжарений твердий магній-оксид MgO) або фосфору (в полум'ї — твердий фосфат-ангідрид P_2O_5), а також неясне полум'я запаленого водню, в якому є водяна пара, що швидко відлітає від місця, де вона утворилась. Якщо в безбарвне полум'я водню внести платинову дротинку, то вона сильно світитиметься. Свічення полум'я водню можна викликати й інакше, а саме: для цього струмінь водню треба попереду пропустити, наприклад, через бензол C_6H_6 : його пара, захоплена струменем водню, буде згоряти, і вуглець, який при цьому виділяється у формі дрібного вугля, буде розжарюватись, а від цього світитиметься полум'я. Такий процес зветься ка р б ю р у в а н н я м.

Світільний газ, який застосовують у лабораторіях, складається головним чином з таких речовин: водню — 49%, метану CH_4 — 34%, вуглець-І-оксиду — CO — 8%, вуглеводнів (ненасичених) — 9%, CO_2 — 1% та азоту — 4%. Його спалюють у пальниках. Горить він світлим і курним (від виділення вугля) полум'ям. Якщо ж у його світне полум'я вводити повітря (а для цього в пальниках є спеціальні отвори), то полум'я буде безбарвне. Світне полум'я тягне собою полум'я відновне, бо вугілля, який воно в собі має, при підвищеній температурі може віднімати від оксидів кисень; безбарвне полум'я, яке має в собі надвишок кисню (з повітря), легко окиснює ним різні речовини і тому зветься о к с и н ю в а л ь н и м.

Світільний газ добувають сухою перегонкою (нагриваючи без повітря при температурі близько 1200°) кам'яного вугілля.

§ 128. Паливо. З матеріалів, що звичайно вживаються як паливо, основними є такі чотири: кам'яне вугілля, нафта,

дрова й торф¹. Відносне значення їх можна бачити з нижченаведених даних для СРСР за 1927/28 р. За цей рік (круглими цифрами) на промислово-технічні цілі дали тепла:

торф	5%
дрова	18%
нафта	18%
кам'яне вугілля	59%

Надалі, за планом, роль дров та нафти зменшиться, а роль кам'яного вугілля зросте. А саме, за цим планом намічено добути тепла:

від торфу	9%
» дров	7%
» нафти	15%
» кам'яного вугілля	69%

| За даними в 1932 р. добуто: вугілля — 64,4 млн. т, нафти — 22,4 млн. т, торфу — 13,8 млн. т, горючих сланців — 326 тис. т, і дров заготовлено 117,7 млн. кубометрів. Усе це становить близько 100 млн. т. «умовного палива». В 1936 році вугілля в СРСР добуто 126,4 млн. т, нафти — 29,3 млн. т. На 1937 р. було заплановано добути лише кам'яного вугілля 152,5 млн. т і нафти 46,8 млн. т.

| Щодо запасів агаданих видів палива, то треба мати на увазі такі дані.

Торф і дрова — це матеріали, які весь час поповнюються: торф увесь час формується з частин рослин, які перегнивають, тільки формується він дуже повільно; деревина виростає майже в два рази швидше, ніж утворюється торф: новий ліс на місці зрубаного виростає, залежно від породи дерева, за 79—100 років; тим то, якщо тільки правильно вести лісове господарство, цебто, коли що року вирубувати не більше як $\frac{1}{70}$ — $\frac{1}{100}$ частину лісової площі і залишити потрібну кількість дерев на засів, то в дровах нестачі не буде.

Зовсім інша картина щодо кам'яного вугілля та нафти: ці види палива утворились за далеких від нас геологічних епох і запаси їх обмежені. Ці запаси, за обчисленням спеціалістів, приблизно такі: всіх видів кам'яного вугілля на земній кулі є близько 7398 млрд. т, а світові запаси нафти дорівнюють 7696 млн. т. Якщо навіть узяти на увагу, з одного боку, неточність такого обчислення, а з другого те, що ще не всі родовища і вугілля і нафти на земній кулі виявлені, то все таки можна передбачати, що при великому розвитку промисловості запаси вугілля та нафти будуть порівняно швидко виснажуватись, і якщо вугілля вистачить ще на кілька сот років, то нафту буде використано протягом кількох десятків років².

¹ Всі інші види палива, як горючі сланці, солома, кізак (висушений гній), спирт та ін., в загальній масі горючих матеріалів складають дуже невеликий процент.

² При обчисленнях палива є потреба виражати його будьякою певною одиницею, яка й зветься «умовним паливом»; звичайно за таку умовну одиницю беруть кам'яне вугілля, яке має теплотворну здатність, рівну 7000 кал. Як виражати цим умовним паливом усяке інше паливо, можна бачити з такого прикладу: виразити умовним паливом 1 т (цебто 1000 кг) березових дров, які мають теплотворну здатність, рівну 3100 кал. Очевидно, щоб одержати 3100 кал тепла, треба взяти кам'яного вугілля

В СРСР щорічний приріст дерева, за приблизним обчисленням, дорівнює 687 млн. т, запаси кам'яного вугілля становлять близько 394 млрд. т; запаси відкритої нафти дорівнюють мало не 2874 млн. т і, нарешті, запаси торфу дорівнюють близько 364 млрд. т, а щорічний приріст торфу дорівнює мало не 487 млн. т.

Запаси палива в СРСР зосереджені переважно: деревні — в Північному краї; кам'яновугільні — в Донецькому басейні, в Урало-Кузнецькому басейні, в Східно-сибірському басейні і в ряді інших місць; буре вугілля — в Підмосковному басейні; нафта — в Баку та Грозному на Кавказі («Азнафта»), на о. Челікен на Каспійському морі, поблизу м. Красноводська, поблизу Майкопа на Кубані, в Грузії, в Фергані (Туркестан), на о. Сахаліні, поблизу м. Стерлітамака (Башкірія) та в інших місцях.

Для оцінки продуктивності різних видів палива визначають їх теплотворну здатність, тобто скільки калорій тепла дає 1 кг даного палива при цілковитому його згорянні, бо відомо, що однакові вагові кількості різних видів палива дають різну кількість тепла. Такі визначення роблять у водяних калориметрах, в яких паливо, уміщене в сталеву бомбу, спалюють у чистому кисні; помножуючи вагу взятої води на число градусів, на яке буде підвищена її температура при спаленні певної ваги палива, одержують число теплових одиниць, цебто калорій; калоріями й виражають теплотворну здатність. Порівняльну теплотворну здатність різних видів палива можна бачити з наведеної нижче таблиці.

Вид палива	Теплотворна здатність на 1 кг ваги (кал)	Вид палива	Теплотворна здатність на 1 кг ваги (кал)
Нафта	11 000	Підмосковне буре вугілля	4 900
Донецьке кам'яне вугілля неполум'яне	7 500	Торф машинний доброї якості	3 500
Кокс	7 300	Дрова березові, 25% вологи	3 100
Деревне вугілля	7 300	Дрова соснові, 25% вологи	3 100
Антрацит	8 000		

(умовна одиниця) меншу вагу і в стільки разів меншу, в скільки разів 3100 менше 7000, а саме $7000 : 3100 = 2,29$, цебто кам'яного вугілля треба взяти не 1000 кг, а $1000 : 2,29$, тобто 436 кг. Отже, 1 т дров дорівнює 436 кг умовного палива. Перечисливши на умовне паливо, виявляємо, що всі світові запаси палива й інших видів енергії дорівнюють 7453 млрд. т умовного палива; для СРСР загальний запас дорівнює 175 млрд. т умовного палива. Якщо взяти на увагу дедалі швидше ростучу світову промисловість, а разом з нею дедалі більшу витрату палива, то всьому людству зазначених запасів палива може вистачити років на 200. Звідси ясно невідкладна потреба, з одного боку, додержувати найсуворішої економії у витрачанні палива, а з другого, — розшукувати нові джерела енергії.

Спроба 120. Суха перегонка дерева. Приготувати прилад, що складається з широкої пробірки, заткнутої пробкою, крізь яку проходить газовідвідна трубка; цю останню сполучити з трубкою, яка увіходить у двошійкову склянку, поставлену в глиняну миску з холодною водою (для охолодження та конденсації продуктів перегонки); у другий отвір двошійкової склянки вставити пробку, крізь яку проходить пряма трубка, краще трохи відтягнена на зовнішньому кінці. Скласти прилад (перевірити, чи держить він), насипати в пробірку на $\frac{2}{3}$ її об'єму сухої тирси II, сполучивши її знову з приладом, нагрівати. В двошійковій склянці спочатку збиратиметься безбарвна рідина, яка складатиметься з води, деревного спирту, ацетатної кислоти, ацетону та ін., а потім переходитиме важча, густіша, забарвлена в темний колір рідина (дьоготь), яка збиратиметься під безбарвною рідиною; дьоготь — це суміш різних органічних речовин; якщо піднести запалений сірник до прямої трубки, яка виходить із шийки склянки, то на ній з'явиться полум'я, бо цією трубкою виділяється безбарвний горючий газ. Нагрівати пробірку з тирсою треба доти, доки перестане виділятися газ і перестануть відганятись рідини. Після цього прилад розняти, дати пробірці охолонути, а потім витрусити з неї вміст: це буде вугілля з золюю. Безбарвну рідину з двошійкової склянки злити з дьогтю в пробірку і спробувати синім лакмусовим папірцем: він почервоніє від присутньої в ній ацетатної кислоти ($C_2H_3O_2$). Листяні породи дерева дають більше водянистих частин, а хвойні — більше дьогтю. Дьоготь хвойних дерев містить у собі скипидар.

Спроба 121. Адсорбційні властивості вугілля. а) В пробірку налити слабого розчину фуксину або лакмусу і туди всипати трохи потовченого вугілля (якщо є, то краще кістяного), добре збовтати і злегка підігріти, після чого профільтрувати в чисту пробірку. Фільтрат буде безбарвний.

б) Налити сірководневої води в пробірку і присипати до неї вугільного порошку; заткнувши пробірку пальцем, кілька разів збовтати; запах водень-сульфіду поступово зникне.

в) Налити краплину бром у пробірку і дати йому випаруватись, так щоб червонобура пара бром заповнила всю пробірку; всипавши вугілля, збовтувати, поки зникне червонобура пара бром.

Таку саму спробу можна провести і з хлором.

Спроба 122. Добування метану CH_4 . Приготувати прилад, який складається з невеличкої колби, заткнутої пробкою з газовідвідною трубкою, зручною для збирання газу в циліндр над водою, та з лішкою, яка має кран; у лішку налити води. Всипати в колбу з 5 г алюміній-карбід у заткнути пробкою з газовідвідною трубкою. Після цього треба приливати краплями воду з лішки до алюміній-карбід. Коли метан, який при цьому виділяється, витисне з приладу повітря, зібрати метан у циліндр, наповнений водою і перевернутий над мискою з водою. Наповнивши циліндр газом, закрити його (під водою) склом, перевернути дном униз і, віднявши скло, запалити газ. Написати рівняння реакцій: а) добування метану та б) горіння метану.

Спроба 123. Карбонатна гідратна. а) Добування. Приготувати прилад, що складається з двошійкової склянки, в один отвір якої на пробці вставлена довга лішка, що доходить до дна склянки, а в другий теж на пробці вставлена газовідвідна трубка. Заготовити: два стакани або дві банки з широкими шийками для збирання CO_2 , циліндр-скіпку та невеличкий кусочок магнійової стрічки:

б) У двошійкову склянку покласти з 25—30 г мармуру і додати до нього (через лішку) 30—40 см³ розведеної хлоридної кислоти. Хвилін через 2—3 після того (як витиснено буде з приладу повітря) підставити по черзі заготовлені посудини під газовідвідну трубку і наповнити їх CO_2 . Щоб упевнитись, наскільки наповнені вуглекислим газом посудини, треба спробувати, опускаючи в посудини запалену скіпку; скіпка в CO_2

гасне. Ще дуже наочно можна простежити за наповненням CO_2 посудин, якщо перед тим напустити в них диму (від цигарки). Наповнивши посудини, їх треба накрити хоча б звичайним папером (краще картоном).

В л а с т и в о с т і CO_2 : 1) Загасання горящої скіпки в CO_2 свідчить про те, що CO_2 при температурі цього полум'я не розкладається, а тому і горіння скіпки припиняється.

С п р о б а 124. 2) Можна це явище перевірити на горящій свічці, а разом з тим і упевнитись, що CO_2 важчий за повітря; для цього треба закріпити свічку на дні стакана з повітрям і запалити її, а потім у цей стакан перелити CO_2 із одної з банок; переливання буде видно, якщо над CO_2 буде плавати дим.

С п р о б а 125. 3) У циліндрі з CO_2 спалити магнійову стрічку, для чого її, взявши щипцями і попередньо запаливши на повітрі, опустити запаленою (обережно! не можна горячою стрічкою дотикатись до стінок циліндра) в атмосферу вуглекислого газу. Написати реакцію горіння магнію в CO_2 ; звернути увагу на білу та чорну речовини, які утворюються під час спроби. Потім влити в циліндр трохи розведеної хлоридної кислоти, поки вся біла речовина розчиниться в ній (рівняння). Що являє собою чорна речовина?

С п р о б а 126. 4) Налити в пробірку води і забарвити її синім лакмусом; пропустити в цю воду струмінь CO_2 . На яку властивість CO_2 вказує почервоніння лакмусу? Який іон присутній у даному розчині?

С п р о б а 127. 5) У пробірку з розчином NaOH пропустити струмінь CO_2 , аж поки розчин майже цілком буде нейтральний. Одержаний розчин випарити насухо. Утвориться натрій-карбонат (сода). Як довести, що утворився карбонат? Спробувати, як діє на одержану сіль розведена хлоридна кислота.

С п р о б а 128. 6) Налити в пробірку вапняної води Ca(OH)_2 і пропустити в неї CO_2 , поки утвориться осад. Написати рівняння реакції утворення кальцій-карбонату. Пропускайте далі CO_2 , поки розчиниться одержаний осад. Написати рівняння реакції утворення кальцій-гідрокарбонату $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Одержаний розчин нагріти, аж поки рідина стане каламутна. Написати рівняння реакції утворення CaCO_3 у цьому випадку.

С п р о б а 129. Г і д р о л і з. Налити в пробірку розчини солей: NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , AlCl_3 , $\text{Bi(NO}_3)_3$ і лакмусовим папірцем визначити реакції цих розчинів. Дати пояснення спостереженню.

С п р о б а 130. В у г л е ц ь II-о к с и д CO . (Роботу треба виконувати у витяжній шафі). Д о б у в а н н я т а в л а с т и в о с т і.

Приготувати такий самий прилад, який у свій час згадували для добування кисню: прилад складається з пробірки, сполученої газовідвідною трубкою з двошийковою склянкою, в один отвір якої вставлена (під кутом) газопровідна трубка (до дна), а в другий — газовідвідна трубка (закінчується під пробкою). У двошийкову склянку налити (трохи) розчину NaOH (для чого?), в пробірку покласти 3—5 г оксалатної кислоти і додати міцної сульфатної кислоти. Пробірку обережно нагрівати — утворюється однорідна рідина; нагрівати далі хвилин з 2—3 і газ (CO), який при цьому виділяється, зібрати в циліндр над водою; одержаний CO запалити. Що утвориться?

С п р о б а 131. Вивчити полум'я газового пальника і стеаринової свічки за вказівками в тексті.

Контрольні запитання

1. Що таке «органічна» хемія? Поясніть різницю старих поглядів на органічні речовини і сучасних.
2. Перелічить алотропічні відміни вуглецю і охарактеризуйте їх.
3. Що таке суха перегонка?
4. Як утворились торф та природне вугілля?
5. Що таке адсорбція та активованій вугілля?
6. Охарактеризуйте найпростіші сполуки вуглецю з воднем.

7. Які об'єми (при 0° та 760 мм) кисню потрібні для цілковитого спалення 24 г вуглецю і 10 см³ СН₄?
8. Які сполуки з киснем утворює вуглець і які них і де зустрічаються в природі?
9. Вкажіть найбільше поширені в природі карбонати.
10. Як добувають СО₂ в лабораторіях і в заводській практиці? Напишіть рівняння цих реакцій.
11. Яка буде різниця в ході реакції, якщо прожарювати СаСО₃ в одному випадку в відкритій посудині, а в другому — в посудині, герметично закритій?
12. Вкажіть найважливіші властивості СО₂.
13. При яких реакціях можна від СО₂ відняти весь кисень або половину його?
14. Чому дорівнює еквівалент вуглецю і чи завжди він однаковий?
15. Як збудовані вогнегасники та як вони діють?
16. Як довести склад вуглекислого газу?
17. Поясніть, чому карбонатна кислота є слабка кислота.
18. Як можна добути карбонати?
19. Поясніть процес гідролізу карбонатів і солей слабких основ та сильних кислот.
20. Чому СО₂ не горить?
21. Скільки на об'єм утвориться СО₂, як спалити вугіль у 10 см³ кисню?
22. Яку роль відіграє карбонат-ангідрид у житті природи?
23. При яких умовах утворюється вуглецьII-оксид?
24. Вкажіть відмінні від СО₂ властивості вуглецьII-оксиду.
25. Чому вуглецьII-оксид має відновні властивості?
26. Що таке газу генераторний, водяний та мішаний, як їх добувають та для чого вживають?
27. Охарактеризуйте СО та СОСl₂ як отруйні речовини.
28. Що являють собою вуглець-сульфід, ціан та ціанідна кислота? Коротко охарактеризуйте їх.
29. Визначте, що називають горінням.
30. Як пояснити самозаймання?
31. Що являє собою полум'я та яка його будова?
32. Від чого залежить свічення полум'я?
33. Яке полум'я відновлює і яке окиснює і чому?
34. Перелічіть найважливіші види палива та вкажіть їх відносне значення.
35. Що таке теплотворна здатність?
36. Де та які запаси палива є в СРСР?

Додаткова література

1. Донат и Лисснер, Уголь и нефть.
2. Фишер, Искусственное получение жидкого топлива.
3. Соколовский, Кемеровский энерго-коксо-химический комбинат.

СИЛІЦІЙ

§ 129. **Силіцій у природі.** Силіцій — елемент четвертої групи; хемічний символ атома с и л і ц і ю — Si.

Силіцій має деякі спільні з вуглецем властивості: насамперед він як і вуглець, є елемент чотиривалентний чим і пояснюється те, що він стоїть у четвертій групі.

Вільним силіцій у природі не зустрічається, але сполук силіцію так багато, що серед елементів своєю поширеністю він займає перше місце після кисню: на силіцій припадає близько 26% усієї дослідженої частини земної кори.

Силіцій увіходить до складу таких масивних гірських порід, як граніти, гнейси, базальти, порфіри тощо. Особливо багато в природі так званих польових шпатів, як от — ортоклазу $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, або альбіту $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ та ін. До складу цих порід увіходять солі силікатних кислот: всі вони мають назву силікатів. Від механічного та хемічного діяння води та карбонат-ангідриду ці гірські породи, як то кажуть, поступово звітрюються й руйнуються; між продуктами вивітрювання головне місце займають пісок та глина ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), а з них згодом утворюються пісковики та глинясті сланці.

Сполука силіцію з киснем — силікат-ангідрид, або кремнезем SiO_2 (утворює всім відомий пісок) становить мінерал кварц; найчистіший безбарвний кварц зветься гірським кришталем. Менш чистий гірський криштал має інші назви; якщо він забарвлений вуглецевими речовинами в буруватий колір, то він зветься димчастим топазом; забарвлений оксидами мангану та заліза в кольори рожевий або бузковий він зветься аметистом.

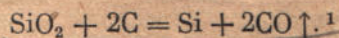
У природі зустрічаються великі скупчення панцерів діатомових водоростей, які теж складаються з SiO_2 , такі скупчення мають назви кізельгур, трепел, діатомова земля.

Солі силікатної кислоти (силікати) увіходять до складу рослинних (наприклад у стеблах злаків) та тваринних організмів. Сполуки силіцію дуже міцні, а тому міцні бувають і ті речі, які мають у собі ці сполуки.

§ 130. Добування силіцію. Властивості силіцію. Вільний силіцій у лабораторіях добувають, прожарюючи суміш піску та порошкоподібного магнію; реакція відбувається за рівнянням:



Подібну реакцію в техніці проводять в електричних печах, прожарюючи SiO_2 з коксом:



Силіцій, який одержують у лабораторній спробі, має вигляд темнубурого аморфного порошку, а в техніці — речовини, яка нагадує графіт.

Якщо аморфний силіцій розчинити в розтопленому цинкові, то з такого розчину, коли його охолодити, випадає кристалічний силіцій.

Із сказаного видно, що силіцій має ніби три алотропічні відміни; але Лауе, зробивши рентгенівські дослідження показав, що ці форми мають однакову молекулярну будову. Аморфний силіцій більш активний, ніж кристалічний. Всі відміни силіцію дуже стійкі: топиться силіцій тільки при 1458° . При звичайній темпера-

¹ При цій температурі утворений Si сполучається з C і дає силіцій-карбід — карборунд $C + Si = SiC$. Ця сполука має дуже велику твердість і застосовується для виготовлення шліфувальних каменів.

турі силіцій реагує (окиснюється) тільки з фтором, утворюючи газоподібний SiF_4 .

При підвищеній температурі силіцій, особливо аморфний, добре реагує насамперед із киснем; розжарений силіцій горить у кисні, утворюючи SiO_2 ; навіть від води (легше в присутності лугу) силіцій віднімає кисень, виділяючи водень; луг діє на силіцій легше; цю реакцію можна виразити таким рівнянням:

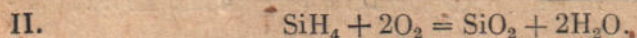
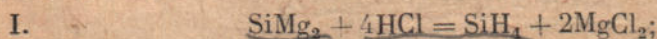


Розжарений силіцій сполучається також із хлором, утворюючи SiCl_4 , з сіркою, утворюючи SiS_2 , з азотом, утворюючи Si_3N_4 . При 1000° силіцій сполучається з вуглецем, утворюючи SiC , так званий карборунд, який має дуже велику кислототривкість та твердість; карборунд іде на шліфування каменів та сталі.

Силіцій, стонлений з металами або з їх оксидами (в цьому разі при наявності вугля), утворює силіциди металів; присутність сполук силіцію в металах збільшує їх твердість і тривкість проти діяння кислот.

Із силіцидів, на які не діють кислоти, треба відзначити сполуку заліза (75%) з силіцієм (25%), яка зветься фероциліцієм; фероциліцій відіграє важливу роль у металургії заліза, з нього ж виробляють кислототривкі прилади.

Деякі силіциди реагують з кислотами, утворюючи водневі сполуки силіцію, які зветься силанами. До таких силіцидів належить, наприклад, силіцид магнію SiMg_2 ; якщо діяти на нього кислотами, то виділяється найпростіший силан SiH_4 , який характеризується, поперше, своєю нейтральністю (так само, як і CH_4) і, по-друге, тим, що він самозапалюється на повітрі:



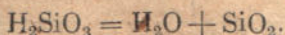
При цій реакції утворюються силани й іншого складу, наприклад Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} та ін., які нагадують аналогічні сполуки вуглецю — вуглеводні; багатьма властивостями силани схожі на вуглеводні; силани тільки менш тривкі, ніж вуглеводні.

Описані властивості силіцію, як бачимо, дуже нагадують властивості вуглецю. Є думка, що силіцій у своїх водневих сполуках відіграє, очевидно, роль металічного катіона, а водень — роль аніона, цебто $\text{Si}^{++++}\text{H}^-$. Взагалі треба сказати, що в силіції здатність віддавати електрони переважає над здатністю, прилучати їх. Але, сполучаючись з металами, силіцій відімає їх електрони.

Особливо треба відзначити, поперше, що силіцій, подібно до вуглецю, при підвищеній температурі є добрий відновник (віднімає кисень) і, по-друге, що він з металами утворює силіциди; утворення з фтором газоподібного SiF_4 теж являє інтерес і з теоретичного і з практичного погляду: цією реакцією пояснюють і роз'їдання скла від діяння водень-фториду і взагалі розклад від його діяння силікатів.

§ 131. Сполуки силіцію з киснем. Так само, як і вуглець, силіцій з киснем утворює дві сполуки: SiO_2 силікат-ангідрид та SiO силіцій II-оксид. Цей останній ще мало досліджений.

Силікат-ангідрид SiO_2 , як було вже сказано, зустрічається в природі і кристалічний і аморфний під різними назвами: гірський кристал, кварц, опал, халцедон, пісок, кремнезем, діатомова земля та ін. Штучно SiO_2 одержують, або спалюючи силіцій у кисні, або прожарюючи силікатну кислоту H_2SiO_3 , яка йому відповідає:



Властивості. Силікат-ангідрид є дуже тверда, тугоплавка речовина; він топиться при 1830° , утворюючи прозоре скло; в електричній печі вивірюється.

У техніці природний кварц використовують для виготовлення дуже стійкого кварцового скла; це скло відзначається, поперше, дуже малим коефіцієнтом розширу, від чого таке скло, дуже розжарене, можна швидко охолодити, при чому воно не буде розтріскуватись; подруге, воно має властивість пропускати крізь себе ультрафіолетові промені, а тому його і вживають для ртутних ламп; потретє, оскільки воно кислототривке та дуже тугоплавке, то воно є одним з найкращих матеріалів для виготовлення хемічного посуду.

Кварц — дуже важливий вогнетривкий будівельний матеріал; його вживають для вироблення динасової цегли, для кислих обкладок у конверторах та мартенівських печах (див. розділ про металургію) і т. д. Кварц разом з польовим шпатом та слюдою складають граніти, а без слюди — порфіри, ці дуже важливі з погляду тривкості будівельні матеріали; кізелъгур та трепел — скупчення панцерів діатомових водоростей — ідуть для вироблення легкої цегли і, крім того, являють собою ізоляційні матеріали.

Звичайний пісок використовують у суміші з гашеним вапном при виготовленні найпростішого «повітряного» цементу — розчину, потрібного для зв'язування цеглин при муруванні цегляних будівель.

Найбільш забруднений кварц, так званий кремій, в давній — в період кам'яного віку — служив матеріалом, з якого виробляли сокири, ножі та стріли; з допомогою кременю також добували іскри, а значить і вогонь. Навіть далеко пізніше люди довгий час уживали «кресаків» (кременіх рушниць), в яких порох запалювався від іскри, яку викрешували кременем.

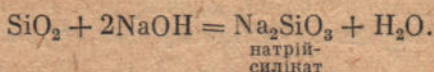
Своїм зовнішнім виглядом SiO_2 різко відрізняється від газоподібного свого аналога CO_2 . Цю різницю пояснюють тим, що молекула силікат-ангідриду дуже складна: у ній кілька простіших молекул SiO_2 ущільнились в одну складну молекулу.

Явище ущільнення кількох молекул в одну складнішу зветься полімеризацією.

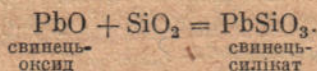
Методів визначати число ущільнених молекул у твердих речовинах до цього часу не вироблено; через те склад полімеризованих

молекул позначають так: найпростішу молекулу беруть, у дужки ставлять індекс n . Отже, формулу силікат-ангідриду треба виражати так: $(\text{SiO}_2)_n$.

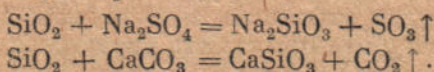
З хемічного погляду силікат-ангідрид є кислотним оксидом; нагріваючи його до кипіння або, ще краще, стоплюючи з лугами одержують солі *силікатної* кислоти, яка йому відповідає:



Така сама реакція відбувається при стоплюванні з силікат-ангідридом основних оксидів, наприклад:



Стоплюючи силікат-ангідрид з солями інших кислот, також одержують силікати, наприклад:



Таким чином SiO_2 , як оксид нелеткий (це видно з прикладів), витискує з солей інші оксиди, більш леткі, як от SO_3 , CO_2 та ін.

Силікатна кислота H_2SiO_3 . Вище було сказано, що силікат-ангідрид SiO_2 при стоплюванні його з лугами або з основними оксидами утворює силікати, наприклад Na_2SiO_3 , CaSiO_3 та ін. Із складу цих солей видно, що склад самої кислоти виражає формула H_2SiO_3 . Таку силікатну кислоту і одержують, діючи хлоридною кислотою на натрій- або калій-силікат за рівнянням:



Цікаво відзначити, що силікатна кислота випадає, утворюючи білі драглі, коли до розчину натрій-силікату приливати хлоридну кислоту; якщо ж, навпаки, розчин натрій-силікату додавати до хлоридної кислоти, то силікатна кислота не випадає, цебто лишається в розчині. Далі побачимо, що це не справжній розчин; це видно вже з того, що згодом такий розчин поступово стає каламутний і, кінець-кінцем, каламуть перетворюється в драглі, або, як їх звать, гелі. Такий розчин зветься колоїдним. Речовини, які дають колоїдні розчини, здавна дістали назву колоїдів; від них відрізняються речовини, які при звичайних умовах легко виділяються у формі кристалів і зветься кристалоїдами.

Раніш гадали, що колоїди при жодних умовах не можуть бути в кристалічному стані і, навпаки, кристалоїди не можуть бути в колоїдному стані. Але факти показали, що такий погляд неправильний: виявилось, що ту саму речовину при одних умовах можна одержати в кристалічному стані, а при інших—у колоїдному стані. Отже, кристалоїдність та колоїдність є різні стани речовини. Докладнішу характеристику колоїдного стану речовини буде подано в дальшому параграфі.

Гель силікатної кислоти (драглі) складається з води, в якій рівномірно розподілена силікатна кислота. Тількищо одержані драглі мають у собі 94—97% вода. Якщо обережно сушити їх, то вода помалу випаровується, при чому коли H_2O буде 90—92%, драглі ще можна різати ножем, коли води буде 68—70%, драглі можна товкти, а коли води стане 64,2%, то їх можна вже подрібнити, одержавши сухий на вигляд порошок. Останні сліди води виділяються з драглів при температурі понад 500°.

Вода, випаровуючись, лишає в драглях безліч пор, а тому висушений гель силікатної кислоти має величезну поверхню, якою він сильно адсорбує різні гази та рідини, одночасно і воду. Для цієї мети його під назвою силікагель і готують на заводах у величезних кількостях; його використовують для очищення продуктів від домішок. Для багатьох реакцій силікагель є також і дуже добрим катализатором.

Стоплюючи SiO_2 з основними оксидами, одержують, залежно від узятих речовин, силікати й іншого складу, наприклад: $Na_4(SiO_4)$, $Na_2(Si_2O_5)$, цебо похідні від кислот $H_4(SiO_4)$, $H_2(Si_2O_5)$, які належать до так званих полісилікатних кислот. Це очевидно теж гідрати SiO_2 ; їх можна написати так: $SiO_2 \cdot 2H_2O$ та $2SiO_2 \cdot H_2O$; вищенаведену кислоту H_2SiO_3 можна зобразити як $SiO_2 \cdot H_2O$. Більшість природних солей силікатної кислоти, які мають, як сказано, загальну назву силікатів, ще складніша. Ця складність ще збільшується від того, що в утворенні таких солей найчастіше беруть участь два і більше число різних металів, наприклад: ортоклас $KAlSi_3O_8$, азбест $Mg_3Ca(SiO_3)_4$; звичайна біла глина має склад $H_2Al_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O$ і т. д.

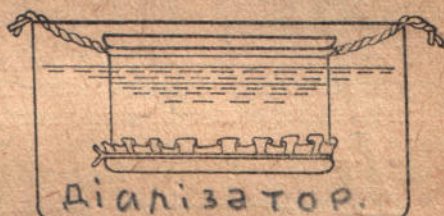


Рис. 78.

Вільними одержано тільки три кислоти: H_2SiO_3 — метасилікатну, H_4SiO_4 — ортосилікатну та $H_2Si_2O_5$ — диметасилікатну.

Найбільш вивчено метасилікатну кислоту H_2SiO_3 , яку одержують, як було сказано, діючи на її натрійну сіль хлоридною кислотою (див. подане вище рівняння)¹.

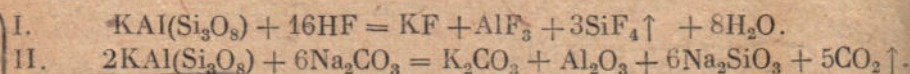
Щоб відділити метасилікатну кислоту від утвореного при цьому $NaCl$, розчин діалізують у приладі, який зветься діалізатором. У даному разі використовують нездатність колоїдів проходити крізь рослинний пергамент.

Діалізатор (рис. 78) складається з посудини, з одного кінця відкритої, а з другого обтягнутої пергаментом. У цю посудину наливають одержану при реакції суміш води, H_2SiO_3 та $NaCl$ і занурюють її в зовнішню посудину з чистою водою; в цю воду з внутріш-

¹ Звичайно у водному розчині маємо кислоту з великим вмістом H_2O , чим це відповідає метасилікатній кислоті.

ної посудини крізь пергамент проходитьиме NaCl доти, доки концентрація NaCl у внутрішній і зовнішній посудинах стане однаковою. Міняючи кілька разів воду в зовнішній посудині, можна майже цілком (але не абсолютно цілком) розділити NaCl та H_2SiO_3 ; ця остання залишиться у внутрішній посудині¹.

Розчини метасилікатної кислоти не мають смаку, але все таки виявляють злегка кислу реакцію: синій лакмус червоніє. Силікатна кислота має дуже незначний ступінь дисоціації; це дуже слабка кислота. Метасилікатна кислота — двоосновна. З її солей у воді розчинні тільки солі лужних металів — калію та натрію. Солі ж інших металів здебільшого не тільки нерозчинні у воді, але нерозчинні і в кислотах. Тільки фторидна кислота діє на них, утворюючи газоподібний силіцій-фторид SiF_4 . Якщо стоплювати силікати з Na_2CO_3 або з K_2CO_3 , то силікатна кислота утворює лужні солі, а зв'язані з нею метали при цьому перетворюються в карбонати. Наприклад:



У природі багато силікатів під впливом води та карбонат-ангідриду, як сказано, зазнають зміни, яка зветься вивітрянням. Реакцію вивітрювання, наприклад, для ортоклазу можна зобразити так:



Калій-карбонат добре розчиняється у воді і нею вносився геть; SiO_2 утворює пісок. Чиста глина (біла) має назву каоліну; звичайно ж глина забарвлена в бурі та червоні кольори від домішаних до неї бурих сполук залізо-III-оксиду. Процес вивітрювання силікатів у природі відбувався і відбувається безперервно.

§ 132. Колоїди. При вивченні силікатної кислоти було вказано, що вона має властивості колоїдів; у цьому параграфі буде подано докладніші відомості про колоїдний стан речовин. Назва «колоїди» походить від грецького слова кола — клей; цією назвою хотіли позначити, що колоїди своїми властивостями нагадують клей.

Колоїдний стан речовин становить одну із стадій подрібнення або розпорощення однієї речовини в іншій. В науці розпорощення має назву диспергування або дисперсії. Та речовина, яка розпорощується, зветься дисперсною речовиною, а середовище, в якому розподілена дисперсна речовина, зветься дисперсійним середовищем.

¹ Тепер NaCl та H_2SiO_3 розділяють, користуючись ультрафільтрами, які дають можливість відокремити не тільки колоїди від кристалів, але й колоїди різного ступеня дисперсності один від одного. Готують ультрафільтри, просочуючи чистий фільтрувальний папір розчином желатини різної концентрації, і ущільнюють його формаліном; залежно від концентрації желатини одержані ультрафільтри пропускають колоїди одного ступеня дисперсності й не пропускають іншого.

Один із методів поступового подрібнення речовини полягає в тому, що її розподіляють у будьякій іншій речовині, приміром у воді. Грудочку глини, наприклад, можна дуже дрібно розтерти у воді, але така вода все таки буде каламутна: частинки глини будуть ще значні, вони плаватимуть у воді, від чого вона й буде непрозора. Таке грубе подрібнення має назву суспензії: глина суспендована (інакше зависла) у воді. Якщо такому подрібненню підпаде рідина, то система зветься емульсією. Таку емульсію утворює, наприклад, жир у молоці; молоко, як відомо, з цієї саме причини теж непрозоре. Розглядаючи суспензії та емульсії в мікроскоп, легко можна бачити окремі маси розпорошеної речовини.

Якщо взяту речовину подрібнювати ще далі, то можна одержати системи і цілком прозорі при звичайних умовах; коли розглядати такі системи в мікроскоп, то окремих частинок подрібненої речовини не буде видно через їх малі розміри. Але й такі системи все таки можуть ще бути непрозорими, якщо на них спрямувати інтенсивний пучок променів світла і розглядати їх збоку; через неоднорідність таких систем шлях світлових променів видно на всьому протязі всередині рідини, при чому вода має вигляд яскравої опалескуючої смуги. Це явище має назву «феномена Тіндаля».

Такі системи виявляють свою неоднорідність також, як розглядати їх крізь ультрамікроскоп, в якому, замість освітлювання знизу (як це роблять у звичайних мікроскопах), освітлюють (і при цьому дуже сильно) збоку, і тому поле зору мікроскопа лишається темним; якщо ж у цьому полі зору будуть присутні такої ще величини маси, при якій вони можуть розсіювати світло, то вони виступатимуть на темному фоні світними точками, які досить швидко пересуваються з місця на місце («броунівський рух»). Така система може утворитися, якщо діаметр частинок, які плавають, лежатиме в межах від $0,1\mu$ до $1\mu^1$.

Така стадія подрібнення не є кінцевою. У цій останній стадії утворюються так звані справжні розчини, що являють собою цілком однорідну систему, в якій речовина становить окремі молекули або іони; присутність їх уже не можна виявити ультрамікроскопом. Стадія подрібнення перед цією останньою й зветься колоїдною стадією. Звичайно в колоїдних розчинах (їх інакше звуть «несправжніми» розчинами, або, що є те саме, — псевдорозчинами) окремі маси, хоч і невеликі розмірами, але складені ще з кількох молекул. Таке уявлення потверджують і визначення їх осмотичного тиску (обернено пропорціонального до молекулярної ваги), який у колоїдних розчинах звичайно дуже малий.

Ця ще порівняно велика відносна вага частинок колоїдних розчинів пояснює й такі відмінні властивості колоїдів: 1) вони дуже повільно дифундують (проходять) в інші середовища і 2) вони (здебільшого) не можуть проходити крізь пергамент або бичачий пухир.

¹ Грецькою літерою μ (мі) позначають одну тисячну частку міліметра, яку звуть мікроном; двома літерами $\mu\mu$ позначають одну тисячну частку мікрона: вона зветься мікромікроном.

Колоїдні розчини відрізняються від справжніх розчинів ще й тим, що під час зберігання вони з більшою або меншою швидкістю змінюються: окремі колоїдні маси мають дві протилежні властивості — відштовхуватись одна від одної і притягатись одна до одної. Через цю останню властивість у колоїдному розчині можуть утворюватись дедалі складніші агрегати молекул, і розчин від цього дедалі більше буде густіти, при чому якщо в ньому було чимало речовини, то розчин, кінцед-кінцем, загусне у вигляді драглів, дуже просочених розчинником. Це й було відзначено при силікатній кислоті.

Драглистий стан колоїду, як було сказано, зветься гелем (гель — це перші три літери латинського слова гелятис, що означає замерзлий), щоб відрізнити від стану, коли колоїд лишається в розчиннику; ця остання система зветься зольем (слово золь — це перші три літери латинського слова зольвере, що означає розчиняти).

Перехід золя в гель зветься зседанням або коагуляцією, а перехід геля в золь зветься пептизацією.

Зседання колоїдів, як вже було сказано, може відбуватись при стоянні колоїдного розчину, а ще легше при нагріванні або кип'ятінні колоїдного розчину, наприклад зседання білка (сире яйце має його в собі в колоїдному стані) курячого яйця при нагріванні. Часто зседання відбувається від діяння кислот, спарту та від розчинів солей важких металів. Наприклад, від додавання сулемі (ртуть II-хлорид $HgCl_2$) білок курячого яйця відразу зсідается. Коагуляцію зумовлюють і розчини взагалі багатьох електролітів, на чому обґрунтований, зокрема, процес висолювання колоїдів із розчинів: наприклад, додаючи галууну $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$ до водопровідної води, викликають зседання й осаджування колоїдів, домішаних до неї; або, додаючи кухонної солі в казан, в якому вариться мило, викликають зседання й виділення мила з розчину.

Колоїди мають надзвичайно велику поверхню, а тому вони здатні дуже добре адсорбувати, тобто утримувати на своїй поверхні інші речовини. На цій властивості побудовано, наприклад, застосування при фарбуванні тканин різних протрав, які, кінцед-кінцем, являють собою гелі, що адсорбують фарби. Адсорбційна здатність ґрунтів, тобто їх здатність затримувати в собі розчинні у воді солі (наприклад калійні солі, фосфати, саму воду та ін.), залежить від присутності гідроксидів заліза та алюмінію, глини, гумусу та ін.

Треба зазначити, що з деяких колоїдних розчинів складні агрегати частинок випадають не у вигляді драглів, а у вигляді дрібних пластівців або дуже дрібного порошку (наприклад деякі метали — срібло, золото та ін.), і при тому або цілком без води, або з дуже малою її кількістю.

Деякі колоїдні драгли, якщо їх, висушивши, знову покласти у воду, мають здатність знову вбирати її в себе: цей процес зветься набуванням; приклади такого набрякання можна бачити на желатині, крохмалі, милі та ін.; такі колоїди належать до *оборотних*.

Інші колоїди, якщо їх висушити, вже більше не можуть набрякати, наприклад колоїди металів; такі колоїди належать до *необоротних*.

Необоротні колоїди, якщо додати до них оборотних колоїдів, зсідуються далеко важче, ніж чисті. Колоїди, яких для цього додають, звуться *захисними*.

Відомі факти, які потверджують, що частинки в колоїдному стані несуть на собі електричні заряди або позитивні, або негативні: якщо в колоїдний розчин занурити електроди і пропустити електричний струм, то колоїдні частинки рухаються до того чи іншого електрода залежно від того, який заряд вони на собі несуть. Це явище має назву *катафорезу*. Прикладом позитивно заряджених колоїдів може бути залізоIII-гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а негативно заряджених — колоїдні частинки металів: золота, срібла, платини. Заряди колоїдних частинок утворюються в наслідок адсорбування ними з розчинів іонів певного заряду.

Колоїдні розчини через заряди частинок і існують, бо заряджені однойменно частинки відштовхують одна одну. Вищевказане додавання електролітів тому й викликає зсідання, що колоїдні частинки адсорбують із введеного електроліту іон з зарядом, протилежним тому зарядові, який вони мають, і через те стають нейтральними, а нейтральні колоїдні частинки притягують одна одну і утворюють складні агрегати, які й осаджуються, тобто зсідуються.

Колоїдний стан речовин у природі надзвичайно поширений і відіграє величезну роль, а тому вивчення колоїдних систем тепер уже виділено в особливий розділ хемії під назвою «колоїдна хемія».

До дисперсних систем відносять: *тумани* (тут рідина — вода розподілена в газі — повітрі); *дим* (тверді речовини в газі); *піни* (гази в рідині); *емульсії* (рідини в рідинах); *шлаки* (гази в твердих речовинах); *забарвлене скло* (тверді речовини в твердих речовинах) та ін.

У щоденному житті з колоїдним станом речовин ми зустрічаємось на кожному кроці. Наведемо приклади. Організми тварин і людини складаються майже цілком з колоїдів, і всі життєві процеси в організмах відбуваються в колоїдній системі; поживні речовини, починаючи з хліба, борошна та м'яса, здебільшого колоїди; одягу — шерстяну, бавовняну або шовкову — готують з тваринного або рослинного колоїду — геля; фарби, якими фарбують тканини, здебільшого є колоїди і саме фарбування тканин обгрунтоване на явищах адсорбції між колоїдним волокном та колоїдним розчином барвника; шкіра для вауття є теж колоїд, і чинять її речовинами, які являють собою здебільшого колоїди; каучук, гума — це найтипівіші колоїди; гелева складова частина дерева — целюлоза — теж колоїд; зрозуміло, що і папір, який готують з дерева, — теж колоїд; мило, клей є також колоїдні речовини.

Приклади сломіж будівельних матеріалів: про дерево вже було згадано. Керамічна промисловість у першу чергу використовує глину. Глина в значній своїй частині складається з гелей і, головним чином, з колоїдного алюміній-силікату, а дуже часто ще з колоїдного залізоIII-гідроксиду. Цементи, про які докладніше сказано далі, — найважливіші будівельні матеріали, і вони в основній своїй масі є колоїди. Найважливішою властивістю гідралічних цементів є їх

здатність *тужавити* від діяння води, цебто здатність переходити з напіврідкого або тістоподібного стану в твердий, набуваючи поступово міцності; процес тужавіння, як побачимо далі, є процес колоїдний: процес утворення драгнів кальцій-силікату. Взагалі навряд чи є будьяка природнича наука або будьяка галузь промисловості, яка б не стикалась з колоїдними речовинами. Звідси зрозуміла та глибока цікавість, яку виявляють до колоїдних речовин і наукові дослідники і виробничники.

Природні сполуки силіцію як будівельні матеріали. Людина з давніх давен оцінила стійкість сполук, які мають у собі силіцій, і застосувала їх як будівельні матеріали. Для цього вона бере їх готові з природи; ці природні матеріали вона так або інакше обробляє, змінюючи їх початкові природні властивості і надаючи їм властивостей, потрібних у даному будівництві. Найбільш уживані з них такі.

1. Кремнезем, або силікат-ангідрид (кварц) SiO_2 , про який вже було сказано вище. Кварц дуже важко топиться: нагрітий до 1000° він більшає в об'ємі і утворює тридиміт. Близько 1830° кварц топиться, попередку поступово розм'якшуючись, з чого й користуються, як було вже сказано, для вироблення дуже міцного кварцового скла.

З водного силікат-ангідриду ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) складаються опал, яшма, халцедон та ін.

Звичайний пісок — продукт вивітрювання силікатів — в головній своїй частині є також силікат-ангідрид, який має в собі різні домішки з тієї гірської породи, в наслідок зруйнування якої він утворився, як от: глини, сполуки тривалентного заліза, які надають йому того або іншого, а взагалі буруватого забарвлення, та ін.

Гравій або хрящ складається з крупніших зерен піску, закруглених від діяння води.

Інфузорна земля (кізельгур, трепел) теж силікат-ангідрид, тільки аморфний; складається з дрібносітчастих кремністих панцерів інфузорій (діатомей); у будівництві її вживають для різних ізоляцій, бо вона має малу теплопровідність.

2. Польові шпати — складні солі силікатних кислот, в утворенні яких беруть участь різні метали: алюміній, кальцій, натрій, кальцій та ін. Найміцніший з них є ортоклаз KAlSi_3O_8 , про який вже раніш згадувалось. До польових шпатів належать: альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ та ін. Всі польові шпати, вивітрюючись, утворюють глину, пісок та інші продукти.

Близькі до польових шпатів є люди — складні силікати алюмінію та лужних або лужноземельних металів; рогові обманки — силікати Ca, Mg, Fe, Al, K, Na; тальк — силікат магнею.

3. Глина (каолін) $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є продукт руйнування польових шпатів; чистий каолін має білий колір; його використовують для виготовлення фарфорових та фаянсових виробів; нечиста глина забарвлена в бурі та червоні кольори. Головна властивість глини, яку широко використовують у техніці, — це її пластичність, цебто властивість енергійно вбирати в себе воду і перетворюватись у в'язку тістоподібну масу, з якої можна ліпити яку завгодно форму, при чому ця форма зберігається. Глина є колоїд. Сирову глину застосовують у будівництві: 1) як ізоляційний матеріал, щоб запобігати просочуванню води; 2) як будівельний розчин для викладання печей, при чому до неї додають піску; 3) для захисної обмазки при будівництві димоходів у дерев'яних стінах, для обмазування стін, гребель і т. ін.; 4) для ліпних робіт та для багатьох інших потреб.

Ще ширше застосовують глину для виготовлення цегли, всяких ганчарних виробів, для виготовлення цементів. Обпалена глина, якщо і вбирає воду, то вже не розм'якшується, на чому і обґрунтоване її застосування. Обпалена глина пластичності не виявляє. Обпалена вогнетривка глина, розмелена на зразок піску, звється шамотом.

Виготовлення різних виробів із глини становить так звану керамічну промисловість.

4. Граніти складаються з кварцу, польового шпату та слюди, а іноді й рогової обманки. Корінні родовища граніту в СРСР є в Олонецькому та Архангельському районах, а також у Київському, Херсонському та Волинському районах, на бережжі Азовського моря та на Уралі. Крім того, льодовики, які в далекому минулому вкривали більшу частину тодішньої Європейської Росії, занесли й залишили численні грудки граніту та близьких до нього порід, здебільшого закруглені у формі валунів, кругляків у різних частинах СРСР. Одно з найбагатіших родовищ граніту є в Фінляндії.

Граніти бувають різних кольорів: червоні, сірі, білі, чорні та ін. Граніти використовують для будівництва громадських споруд, пам'яників, мостів, набережних та ін. Крім того, з граніту роблять бруски для брукування вулиць; для цього частіш використовують дрібні кругляки граніту — бруковий камінь; гранітним щебнем шпосують шляхи.

5. Породи, близькі до гранітів: сієніти — граніти, які, замість кварцу, мають рогову обманку; діорити — породи з іншими, ніж у граніту, польовими шпатами, здебільшого темні або зелені. Ці гранітні породи найчастіше мають вигляд кругляків, які йдуть на брукування вулиць. Діабазити — з берегів Онезького озера нещодавно почали застосовувати в Москві та Ленінграді для брукування вулиць брусками. Базальти (Волинь, Крим, Кавказ) переважно використовують як щебінь для шосування шляхів.

6. Пісковики утворюються із зложищ піску, зерна якого зв'язані тією або іншою зв'язною речовиною (глиною, вапняком, кремнеземом), яка осаджувалась з води, що просочувалась крізь шари піску.

Зв'язні речовини — цементи. Зв'язними речовинами у будівельній техніці звуться такі природні або штучно виготовлені речовини, якими користуються для зв'язування окремих каменів при муруванні. Застосовують їх звичайно в суміші з тією або іншою кількістю води. Такі суміші зв'язних речовин з водою, а іноді й з додатком інших речовин, наприклад піску, у будівельній практиці звуться розчинами. Ці розчини мають здатність згодом тверднути і перетворюватись у кам'яні речовини. Розчини можуть тверднути або на повітрі, і тоді вони звуться повітряними, або під водою, і тоді розчини звуться водними, або гідралічними.

За приклади повітряних розчинів можуть бути вапно (CaO), яке, прилучаючи воду, перетворюється в Ca(OH)_2 , та гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); про них сказано буде далі при металі кальції.

Приклади гідралічних зв'язних речовин є такі: гідралічне вапно та різні цементи, як от роман-цемент, портланд-цемент, алюміній-оксидний цемент та ін., а також і гідралічні добавки. Гідралічними добавками звуться такі природно або штучно виготовлені речовини, які самі з водою нездатні тверднути, але в суміші з повітряним вапном вони надають йому здатності тужавіти не тільки в повітрі, але й під водою, а цементам надають особливої міцності.

Як природні гідралічні добавки вживають пучоланів (вулканічні туфи, в яких переважають кислотні оксиди SiO_2 та Al_2O_3 ; зустрічаються в Італії); трасі (камениста порода вулканічного походження; є в Криму — в Карадазі); діатомову землю (трепел, кізельгур, гірське борошно; її багато у СРСР у різних місцях, як от: у районах — Ленінградському, Пермському, Ульяновському, к. ЦЧО, в Уральській області, в Криму, в Закавказзі та ін. Штучні гідралічні добавки: домєнні шлак, які становлять покидь при витопленні чавуну з руд; у них переважають оксиди CaO та MgO ; цем'янки — обпалені глини та ін.

Величезну більшість гідралічних зв'язних речовин становлять суміші, які містять у собі силіцій. З них найширше застосовують: гідралічне вапно, роман-цемент та портланд-цемент; на них і треба трохи докладніше спинитись.

1. Гідравлічне вапно добувають, обпалюючи мергель — природну сполуку, яка складається з кальцій-карбонату CaCO_3 , під час обпалювання перетворюється в палене вапно CaO , з глини (на 20 до 25%) та інших домішок. Чим більше має мергель глини, тим швидше твердне під водою гідравлічне вапно.

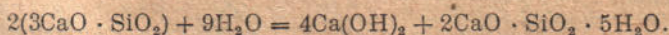
2. Роман-цемент добувають, помірно обпалюючи також мергелі, які мають у собі багато глинистих домішок (від 25 до 40%); якщо гасити його водою, то він не розсипається на порошок, як гідравлічне вапно; через те його заздалегідь розмелюють і просівають. Роман-цемент твердне дуже швидко. В царській Росії виробництво роман-цементу найбільше було розвинено поблизу Москви. Тепер виробництво роман-цементу дуже зменшилось; його місце заступив портланд-цемент.

3. Портланд-цемент з усіх зв'язних речовин має найбільше поширення: світовий видобуток його в 1928 р. перевищував 67 млн. т. Хімічний склад добрих сортів портланд-цементу такий:

кальцій-оксиду (CaO)	63—66%
силікат-ангідриду (SiO_2)	22—23%
алюміній-оксиду (Al_2O_3)	6—7%
залізоIII-оксиду (Fe_2O_3)	2—3%

Вказані оксиди в цементі хімічно зв'язані між собою, утворюючи певні хімічні сполуки: так, кальцій-оксид з силікат-ангідридом утворює кальцій-силікати, які й становлять головні складові частини всякого портланд-цементу. Переважно тут утворюється трикальційний силікат складу $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Алюміній-оксид, як амфотерна сполука, в портланд-цементі звичайно виявляє кислотний характер, утворюючи з сильним основним кальцій-оксидом трикальційний алюмінат складу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Портланд-цемент готують, дуже прожарюючи суміш вапняку та глини. У природі іноді трапляються такі глинисті сланці (мергелі), в яких відношення між вапняком і глиною відповідає потрібному для виготовлення портланд-цементу відношенню. Величезні поклади такого сланцю є в межах СРСР — на Чорноморському побережжі Кавказу між Новоросійськом та Сочі. Здебільшого потрібну суміш вапняку та глини готують штучно: вогкі матеріали висушують, подрібнюють на порошок і просівають крізь сито; матеріали у вигляді дрібного порошку подають у мисливну машину, де їх добре перемішують і з водою замішують у тісто; з цього тіста виготовляють цеглу, яку потім випалюють при температурі близько 1500° ; або ж порошокоподібну суміш випалюють в обертових печах; у них цемент утворюється невеличкими кульками. Випалену цеглу або кульки (так званий «клинкер») перемелюють на дрібний порошок, який пакують у бочки; і він таким іде в продаж.

Найважливішою властивістю портланд-цементу є те, що виготовлене з нього та води напіврідке тісто поступово густішає, переходить у твердий стан і потім набуває дедалі більшої міцності. Перша стадія зветься процесом тужавіння, а друга — процесом тверднення. Ці обидва процеси являють собою наслідок хімічного взаємодіяння між цементом та водою, або, як звичайно висловлюються, наслідок гідратації. В наслідок гідратації портланд-цементу утворюється вільне гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та водний кальцій-силікат за таким рівнянням, даним Ле-Шательє:



Кальцій-гідроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який при цьому виділяється, спочатку розчиняється у воді, доданий до цементу.

Якщо розчин вапна у воді стане насиченим, вапно почне виділятися твердими частинками — в стані найбільшого подрібнення — у коллоїдному стані. Такий колоїд становить мало рухливу драглисту масу. Цей період — утворення колоїдних драглів — є періодом тужавіння. В дальші відрізки часу окремі частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ починають збільшуватись і переходять в кристалічний стан.

набуваючи вигляду тонких голок, які переплітаються між собою і утворюють кристалічні зростки. Цей період кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є періодом тверднення цементу.

Разом із твердненням цементу зростає і його механічна міцність. Ця остання залежить від двох причин: поперше, кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюючи кристалічні зростки, пронизують собою аморфну масу водного кальцій-силікату; подруге, сам водний кальцій-силікат, поступово ущільнюючись, міцно охоплює частинки цементу (а в бетоні¹ й інертні домішани до цементу пісок та гравій), які не прореагували, заповнює всі поверхневі нерівності та пори і поступово перетворює розчин (або бетон) в одну суцільну монолітну масу. Пізніше кальцій-гідроксид від діяння карбонат-ангідриду, присутнього в повітрі або розчиненого у воді, перетворюється в кальцій-карбонат:



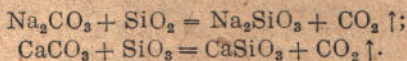
Під час тверднення цементу відбувається вбирання води, а тому портланд-цемент широко застосовують для портових споруд, для будівництва мостів, для спорудження будівель у вогих місцях тощо.

Найкращий цемент, цебо такий, який найшвидше твердне і найшвидше набуває механічної міцності, є алюміній-оксидний цемент, одержаний дрібним перемелюванням продукту обпалу дощоплення або до спікання матеріалів, багатих на алюміній-оксид (бокситів), з вапном або вапняком.

Такі самі властивості має так званий високосортний цемент: він, поперше, має в собі збільшений вміст кальцій-оксиду (на 2—3%), і подруге, для його виготовлення поліпшено окремі стадії технологічного процесу (найбільша чистота вихідних сирових матеріалів, добрий обпал та якнайдрібніше перемелення).

Скляне виробництво. Виготовлення скла обгрунтоване також на використанні сполук, які мають у собі силіцій. Основні матеріали для виготовлення скла: чистий дрібний пісок або розмелений кварц (SiO_2), сода (Na_2CO_3) або поташ (K_2CO_3) та крейда (CaCO_3); соду іноді замінюють глауберовою сіллю ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в суміші з вугіллям, при чому вугілля відновлює Na_2SO_4 в Na_2SO_3 , а Na_2SO_3 , реагуючи з SiO_2 , утворює Na_2SiO_3 — натрій-силікат та SO_2 — газоподібний сульфат-ангідрид, який видаляється з посудини.

Вищевказані матеріали змішують у певних пропорціях, насипають у вогнетривкі тигли або ванни і в спеціальних печах сильно (близько 1200°) прожарюють (генераторним газом). Взяті матеріали при цьому розтоплюються і реагують між собою за такими рівняннями:



Одержана суміш силікатів Na_2SiO_3 та CaSiO_3 з надвишком SiO_2 і становить скляну масу. Склад скла близько підходить до формули $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ (або $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$); така розтоплена маса, вистигаючи, поступово стає гущішою — в'язкою — і, кінець-кінцем, твердне, утворюючи прозору аморфну тверду речовину, яку можна розглядати як переохоложену рідину і як «твердий розчин» натрій- та кальцій-силікатів у надвишкові силікат-ангідриду.

Вихідні матеріали для варіння скла беруть якнайчистіші, інакше скло буде нечисте — забарвлене домішками. Прикладом нечистого скла може бути зелене пляшкове скло; зелене його забарвлення залежить від домішок солей заліза. Зелене забарвлення, якщо це потрібно, знищують, додаючи при варінні скляної маси трохи селену: він надає

¹ Бетон — матеріал, який складається з цементу, піску та гравію або щебеню. В комбінації з залізним каркасом бетон дістав назву «залізобетону»; із залізобетону будують житлові будинки, заводські будівлі, мости, арки, склепіння, моли, цистерни та інші споруди.

склові рожевого забарвлення, а рожевий колір є додатковий до зеленого, від чого і утворюється біле скло.

Порожністі скляні вироби виготовляють видуванням, для чого робітник захоплює одним кінцем видувальної трубки певну кількість розтопленої скляної маси, видаєму з неї будьбу, вставляє у відповідну розсувну чавунну або дерев'яну форму і остаточно видає пляшку або флакон. Останнім часом цей процес механізовано: збудовано видувальні машини.

1. Листове віконне скло тепер виробляють теж машинами (машина Фурко): скло витягають з ванної печі безконечною стрічкою.

2. Дзеркальне скло готують, виливаючи розтоплене скло на чавунний стіл з віцями, на якому рухається металевий вал.

3. Оптичне скло, черепицю для дахів, скляні кулі, гудзики та інші вироби готують пресуванням у формах.

Надавши скляній масі тієї або іншої форми, скло не відразу охолоджують, а поступово в спеціальних розжарювальних печах, де температуру поступово знижують, бо інакше скло може розтріскатися: скло — поганий провідник тепла; через те зовнішні його частини тверднуть швидше, ніж внутрішні, від чого можуть виникнути різні проти-дежні натяги, і скло стане крихке та ламке; характерним прикладом такого скла можуть бути «батавські слізки».

Властивості скла, залежно від його складу, бувають різні: так, скло, яке замість натрій-силікату має в собі калій-силікат (коли при варінні замість соди беруть поташ), більш туготопке, ніж натрійне скло; з такого скла виготовляють звичайний хемічний посуд, а також і так зване «бемське скло». Легкотопке і м'яке скло, яке легко можна шліфувати, одержують, додаючи замість кальцій-силікату свинець-силікат; таке скло зветься флінтглас; воно йде на вироблення кришталю, оптичного скла, дзеркал.

Дуже стійке скло одержують, вводячи в скляний посуд борат-ангідрид (B_2O_3); деякі сорти такого скла добре пропускають крізь себе ультрафіолетові промені; таке скло має звичайно і менший коефіцієнт розширу, а тому воно і стійкіше щодо змін температури.

Дуже відоме так зване існуюче скло містить у собі: 65,3% SiO_2 , 15% B_2O_3 , 12% BaO , 4,2% ZnO та 3,5% Al_2O_3 ; воно дуже стійке проти діяння хемічних реактивів та змін температури.

Ще міцніше скло, яке випустив американський завод Кнорінг під назвою пірекс, що теж має в собі бор; воно стійке проти механічних ударів, не розм'якшується до 750° і має дуже малий коефіцієнт розширу.

Щоб надати того або іншого забарвлення скла, у скляну масу, коли її варять, вводять оксиди різних металів або дрібно розпорошені (в колоїдному стані) речовини: зелене скло одержують, додаючи хромIII-оксиду або мідьII-оксиду; синє — додаючи кобальтIII-оксиду, рубінове — додаючи мідьI-оксиду або колоїдного золота, фіолетове — додаючи манганIV-оксиду, молочне — олов'яного каменю (SnO_2) або кістяного попелу і т. д.

Із скла роблять і скляну цеглу; вона звичайно дута, всередині порожня; її вживають для замурування світлових отворів в будинках.

Скло при нагріванні спочатку розм'якшується, з чого і користуються, щоб надати склові тієї або іншої форми (згинання та витягування трубок, видимання колбочок та ін); при температурі трохи нижчій 1000° звичайне скло топиться; з цього користуються, щоб спаювати скляні частини.

Вода, особливо гаряча, діючи довгий час на скло, частково розчиняє дуг, при чому звільнений силікат-ангідрид виділяється дрібними лусочками, і скло стає шерхатим, каламутним, непрозорим і відмінюється веселковими барвами. Луги діють на скло енергійніше води; з цієї причини скло в конюшнях та хлівах, де через розклад сечі виділяється багато амоніаку, псується особливо швидко. Кислоти на скло діють

слабше. Тільки фторидна кислота (HF) роз'їдає скло дуже швидко, утворюючи газоподібний силіцій-фторид (SiF_4), чому її застосовують, щоб надавати склові матового вигляду, витравлювати малюнки, написи і т. д.

Практичні заняття

Спроба 132. Добування водень-силіциду SiH_4 . Взяти найчистіший (білий) пісок і добре перемішати його з дрібним порошком магнію; суміш усыпать в пробірку і, обігрівши попередю пробірку по всій довжині (навіщо?), сильно прожарювати дно пробірки (обережно!); реакція починається не відразу, а потім проходить з сильним розігріванням, під час якого треба відставити пальник. Коли вся суміш прореагує і прохолоне, пробірку з вмістом треба розбити над стаканчиком і влити в нього трохи слабкої хлоридної кислоти; при реакції SiMg_2 з HCl утвориться SiH_4 . Написати рівняння. Ви іляючись, SiH_4 сам собою займатиметься з невеличкими (безпечними) вибухами.

Спроба 133. Силікатна кислота. а) Гідрогель. Налити $1/2$ пробірки розчинного скла (Na_2SiO_3), додати до нього 3—4 cm^3 міцної хлоридної кислоти і сильно збовтати; якщо відразу не впаде драглистий осад, дати постояти. б) Г і д р о з о л ь. Налити в пробірку 5—6 cm^3 міцної хлоридної кислоти і додати до неї 1—2 cm^3 розчинного скла. Силікатна кислота не випадатиме. Тоді нагріти пробірку — відбудеться коагуляція і гідрозоль перетвориться в гідрогель.

Спроба 134. Ознайомитись з діалізатором (див. у тексті).

Спроба 135. Налити в пробірку дуже розведеного розчину амоній-полісульфіду і додати до нього хлоридної кислоти. Утвориться золь сірки з яскраво виявленою опалесценцією.

Спроба 136. Скип'ятити в стакані 100 cm^3 дистильованої води і в кип'ячу воду додати 8—10 крапель розведеного (до жовтого кольору) розчину залізоIII-хлориду (FeCl_3); додавати цей останній треба повільно, краплями і весь час перемішувати склянкою паличкою. Через повний гідроліз FeCl_3 , який при цьому відбувається, до залізоIII-гідроксиду (написати рівняння реакції гідролізу) утворюється червоно-коричневий золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Якщо розчин охолоне, ця реакція піде в протилежний бік. Звернути увагу на зміну забарвлення вмісту пробірки.

Спроба 137. Відлити з стаканчика (спроба 136) трохи розчину в пробірку і додати туди кілька крапель амоній-сульфату $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Спостерігати результат і пояснити причину явища, яке відбулось.

Спроба 138. Колоїдний захист: налити в дві пробірки слабкої хлоридної кислоти і в одну з них додати трохи розчину желатини. В обидві пробірки прилити розчину срібло-нітрату (AgNO_3). У пробірці без желатини відразу впаде сипкоподібний осад (AgCl), а в пробірці з желатиною рідина стане тільки каламутна, осадку ж не з'явиться; желатина перешкоджає (захищає) частинкам AgCl зібратися в пластівці, лишаючи їх у розчиннику в стані дуже дрібної суспензії.

Спроба 139. Ознайомитись з явищем адсорбції: налити в пробірки (до половини) дуже розведених барвних розчинів — калій-пірохромату, амоніакового розчину мідьII-оксиду, фуксину, берлінської синьки і в кожен пробірку додати з 1 г кістяного вугілля. Збовтавши кілька разів рідини, дати їм устоятись або краще відфільтрувати крізь звичайні фільтри. Якщо розчини були досить розведені, то утворюється безбарвні фільтрати.

Спроба 140. Приготувати слабкий 0,07% розчин свинець-нітрату $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і в окремій пробі на такий розчин подіяти розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; впаде осад; до розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додати з 1 г тваринного вугілля і кілька разів сильно збовтати; відфільтрувавши потім вугілля, одержаний фільтрат знову спробувати розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Відсутність осаду вкаже на те, що весь $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ адсорбувало вугілля.

Контрольні запитання

1. Зіставте властивості вуглецю та силіцію, а також і властивості їх водневих та кисневих сполук, укажіть їх схожість та різницю й поясніть причини їх.
2. Які найважливіші сполуки силіцію зустрічаються в природі?
3. З чим і при яких умовах реагує силіцій?
4. Охарактеризуйте силікат-ангідрид та силікатні кислоти і вважайте їх практичне застосування.
5. Що таке полімеризація?
6. Які сполуки звуться силікатами? Наведіть приклади.
7. Що таке діаліз та для чого його застосовують?
8. Що таке вивітрювання силікатів та які речовини утворюються в наслідок вивітрювання?
9. Які є послідовні стадії подрібнення (диспергування) речовини на дедалі дрібніші маси?
10. Чим відрізняються колоїдні розчини від справжніх розчинів?
11. За якими ознаками можна взнати колоїдний розчин?
12. Що таке золь та гель?
13. При яких умовах золь перетворюється в гель (коагуляція) і гелю золь (пептизація)?
14. В чому полягає явище адсорбції і чому гелі мають таку велику здатність до адсорбції?
15. Що таке катафорез?
16. З яких матеріалів та як готують скляну масу?
17. Який склад має звичайне віконне скло?
18. Як діють на скло вода, дуги та кислоти?
19. Як і чим забарвлюють скло?

Додаткова література

1. Ле-Шательє, Кремнезем и силикаты.
2. Гиллебранд, Химия силикатов.
3. Оствальд, Мир обобщенных величин.
4. Дюкло, Химия коллоидов.
5. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки.
6. Сведберг, Коллоидная химия.
7. Наумов, Практическое введение в химию неорганических коллоидов.
8. Кинд, Специальные цементы.
9. Кюль, Химия цемента.
10. Кок, Стекло (Химич. хрестоматия, вып. 2).
11. Григорьев и Муравьев, Стекло.