

Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты.

Erich Grosse, Christian Weissmantel

Chemie selbst erlebt. Das kannst auch du das chemie-experimentierbuch 2-е русское изд. - Л.:Химия, 1985-Лейпциг, 1974.

Перевод с немецкого Л. Н. Исаевой под ред. Р. Б. Добротина (гл. 1-3) и А. Б. Томчина (гл. 4-8)

(с) Urania-Verlag Leipzig-Jena-Berlin. Verlag für popularwissenschaftliche Literatur. Leipzig, 1968

(с) Перевод на русский язык, Издательство "Химия", 1978

OCR and Spellcheck Афанасьев Владимир и chemlab@mail.ru.com

В книге в популярной и увлекательной форме изложены основы неорганической и органической химии. Активному овладению материалом, пробуждению интереса к химии помогут описанные в ней опыты, которые можно проделать в химическом кружке и даже в домашних условиях. Своеобразие книги состоит в том, что она доступна для самостоятельного изучения, а выбор опытов обусловлен не столько их внешним эффектом, сколько познавательностью.

Цель книги - увлечь молодого читателя химией, подготовить его к практической работе в лаборатории или на предприятии.

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Выпуская в 1978 году первое русское издание этой книги, мы испытывали некоторое беспокойство - ведь книга рассчитана на немецких школьников, в ней часто упоминаются промышленные предприятия ГДР, приводятся примеры из жизни и быта, близкие юному гражданину этой страны... Не заслонят ли эти подробности главное содержание книги? Но живой читательский интерес, проявившийся и в письмах, и в обсуждениях, а главное, в той быстроте, с которой "Химия для любознательных" исчезла с книжных прилавков, убедил нас в обратном.

За эти годы первые читатели стали взрослыми, а книжки, естественно, истрепались. И сейчас мы рады предложить новому читательскому поколению второе (массовое) издание.

Не только увлечь юного читателя наукой, не только привить ему практические навыки, необходимые для работы в лаборатории или на производстве, но и помочь всерьез, по-взрослому решить, хочет и может ли он связать свою судьбу с химией, - вот в чем цель этой книги.

Что же касается подробностей экономической географии ГДР, некоторых специфических для этой страны деталей быта, организации производства и т. п., то они сами по себе представляют немалую познавательную ценность.

ХОЧУ СТАТЬ ХИМИКОМ

- Я хочу стать химиком! - так ответил гимназист Юстус Либих (он родился в 1803 г.) на вопрос директора Дармштадской гимназии о выборе будущей профессии. Это вызвало смех присутствовавших при разговоре учителей и гимназистов. Дело в том, что в начале прошлого века в Германии да и в большинстве других стран к такой профессии не относились серьезно. Химию рассматривали как прикладную часть естествознания, и хотя были разработаны теоретические представления о веществах, эксперименту чаще всего не придавали должного значения.

Но Либих, еще учась в гимназии, занимался экспериментальной химией. Страстное увлечение химическими опытами помогло ему в дальнейшей исследовательской работе. Уже в 21 год Либих становится профессором в Гиссене и организует единственную в своем роде химическую школу, которая привлекла молодых приверженцев этой науки из разных стран. Она послужила прообразом современных специальных учебных заведений. Новшество обучения заключалось, собственно, в том, что студенты много внимания уделяли опытам. Только благодаря Либиху центр тяжести курса химии был перенесен из аудитории в лабораторию.

В наше время желание стать химиком никого не рассмешит, напротив, химическая промышленность постоянно нуждается в людях, у которых обширные знания и экспериментальные навыки сочетаются с любовью к химии.

Эта книга должна помочь юным химикам глубже вникнуть в современные проблемы химии. Рассматриваемые здесь опыты заимствованы большей частью из практики. Сложные процессы химической технологии мы попытаемся воспроизвести, используя простые вспомогательные средства.

Кто хоть раз был на химическом заводе, видел там огромные аппараты, котлы высокого давления, электрические и пламенные печи, сеть трубопроводов - все это составляет облик современного химического производства. Но любой химико-технологический процесс начинается в лаборатории. Несколько пробирок, стеклянных трубок и колб - это зачастую первая функционирующая модель современной технологической установки. Конечно, современному исследователю необходимы также сложные и дорогие приборы: аналитические весы, специальные печи, термостаты, автоклавы, спектрографы, электронные микроскопы. Но когда химик-экспериментатор вступает в неизведанную область, ему нельзя полагаться только на приборы и аппараты, он должен импровизировать и, используя несложное оборудование, ставить все новые и новые опыты. Только тот, кто сможет собирать действующие установки, кто с неослабевающим упорством будет работать над каждым опытом и преодолеет подстерегающие всякого экспериментатора неудачи, станет хорошим химиком.

В описанных здесь опытах не используются опасные яды и взрывчатые вещества, но это не значит, что рекомендованные в книге препараты полностью безвредны. В химии постоянно используются такие незаменимые реактивы, как, например, некоторые кислоты и щелочи. Прежде чем приступить к опытам, необходимо тщательно изучить последнюю главу, где комментируется применение отдельных препаратов и приборов. Конечно, руководствуясь книгой, можно провести много опытов, но гораздо важнее основательно подготовиться, тщательно собрать аппаратуру и внимательно наблюдать за ходом процесса. Предварительные приготовления, эскиз аппаратуры, все наблюдения и результаты опыта - все это необходимо заносить в протокол.

Хочется заранее возразить тем родителям, которые считают, что химические опыты - это легкомысленная игра со здоровьем. Чтобы избежать опасности, необходимо соблюдать все указанные меры предосторожности и не экспериментировать с опасными веществами на свой страх и риск. Легкомыслие же недопустимо в любом случае - относится ли это к химическим опытам, поведению на улице или к спорту.

Мы надеемся, что наш читатель прежде всего основательно изучит школьный курс химии, почитает и специальную литературу (рекомендательный список приведен в конце книги). Цель этой книги - дополнить основные систематизированные представления. Эксперименты необходимы для практического закрепления и творческого развития теоретических знаний.

Предлагаемые опыты затрагивают различные области химии. Поэтому наша книга полезна не только будущим химикам, но и тем, кто станет строителями, металлургами, агрономами, текстильщиками... Роль химии в различных областях техники и сельского хозяйства все время возрастает - в этом и заключается химизация народного хозяйства. Без многочисленных химических препаратов и материалов нельзя было бы повысить мощности механизмов и транспортных средств, расширить производство предметов потребления и увеличить производительность труда. Химико-фармацевтическая промышленность выпускает разнообразные медикаменты, укрепляющие здоровье и продлевающие жизнь человека.

Сейчас в химической промышленности ГДР на таких комбинатах, как, например, Лёйна, Шведт, Шкопау, Биттерфельд, Вольфен, Губен и других, занято более трехсот тысяч человек.

Для дальнейшего развития химической промышленности очень полезна интеграция в рамках социалистического содружества (например, нефть из СССР поступает по нефтепроводу в ГДР, ПНР и ЧССР). В соответствии с комплексной программой социалистической экономической интеграции построено уже множество гигантских химических предприятий, например огромный целлюлозный комбинат в Восточной Сибири, установка для получения полиэтилена высокого давления и др.

Для улучшения благосостояния и более полного удовлетворения потребностей трудящихся необходимы квалифицированные рабочие, инженеры и ученые. И наверняка многие из наших юных читателей примут участие в осуществлении этой программы.

1. ВОДА И ВОЗДУХ-САМОЕ ДЕШЕВОЕ СЫРЬЕ

ВОДА-ВЕЩЕСТВО № 1

Вода встречается на Земле почти повсеместно, 70 % земной поверхности занимает мировой океан; более 1,5 триллионов тонн воды содержатся в этом гигантском резервуаре. Под влиянием солнечного тепла часть морской воды постоянно испаряется, а образующийся водяной пар поднимается в воздух. Если воздух, содержащий водяной пар, охладится, то выделятся мельчайшие водяные капельки. Из таких капелек состоят облака, которые переносятся потоками ветра с моря на континент. При определенных условиях мелкие капельки сливаются в более крупные, и на Землю выпадает дождь, снег или град. Почва впитывает эти осадки и собирает их в грунтовые воды. Избыток воды пробивается из

почвы в виде родников, из них вытекают ручьи, сливающиеся в малые и большие реки. А реки несут воду опять в море, и так завершается этот круговорот воды в природе.

Без круговорота воды Земля имела бы совсем другой вид. Современное строение гор и долин, морских побережий и местностей, удаленных от моря,

- все это возникло под влиянием механического и химического воздействия воды.

Без воды не было бы жизни на Земле. Все живое нуждается в воде, которая является одновременно и важнейшей составной частью растений и животных. Наше тело примерно на 65 % состоит из воды; у некоторых медуз ее содержание доходит даже до 99 %. Если бы вода внезапно исчезла с поверхности Земли, то она превратилась бы в мертвую пустыню.

ОПЫТЫ С ВОДОЙ

Тот, кто когда-нибудь занимался хотя бы несколько часов химией, знает, что вода - ЭТО Химическое соединение. А ее химическая формула - H_2O - всем хорошо известна. Вода состоит из двух элементов - водорода и кислорода. Но мы все же хотим поэкспериментировать! Попробуем-ка разложить соединение "вода" на составные части и затем опять создать его. Предупреждаем: задачу эту решить нелегко, вода - очень устойчивое соединение. Чтобы отделить атом водорода от атома кислорода, нужны очень сильные вспомогательные средства, и напротив, соединяется водород с кислородом легко и чрезвычайно бурно. В данном случае оправдывается изречение (обычно неверное): химия там, где что-то сверкает и грохочет.

Разложим воду

В пробирку из тугоплавкого стекла насыплем порошок железа (в продаже имеется металлический порошок, можно взять и очень тонкие металлические опилки) слоем в 2-3 см. Затем добавим по капле 0,5 мл воды. Железный порошок впитывает воду. На влажную смесь насыплем еще примерно трехсантиметровый слой сухого порошка железа. Пробирку закроем резиновой пробкой, через которую пропустим стеклянную изогнутую трубку с внутренним сечением 3-6 мм. Внутреннюю сторону пробки защитим от сильного нагрева куском листового асбеста, асбестовой или стеклянной ватой. Затем под углом закрепим пробирку на штативе или в держателе для пробирок, как указано на рисунке. Газоотводную трубку погрузим в воду и над ее концом укрепим перевернутую пробирку, наполненную водой. Такое приспособление для улавливания газов называется пневматическая ванна.

Для успеха опыта необходимо, чтобы порошок железа, начиная с сухого конца столбика, нагревался как можно сильнее. Для этого нужна сильная бунзеновская горелка. При не слишком малом давлении газа увеличим как можно больше подвод воздуха, так чтобы пламя разделилось на внутренний конус и "несветящуюся" внешнюю часть. Однако нельзя допускать проскока пламени (о нем свидетельствует слабый свист), так как в этом случае сгорание начинается уже внутри горелки и она сильно нагревается. Необходимо немедленно погасить горелку, закрыв доступ газа, а затем вновь ее зажечь, предварительно ограничив подвод воздуха.

Горелку установим под пробиркой таким образом, чтобы наиболее горячая внешняя кромка несветящегося пламени обтекала пробирку. Сначала будем нагревать участок, находящийся несколько выше сухого столбика железного порошка, пока пробирка заметно не накалится. Затем медленно подведем пламя под зону сухого железного порошка.

Влажный слой нагревается, вода испаряется, и водяной пар взаимодействует с горячим порошком железа. При этом железо захватывает кислород воды, а водород освобождается. Он проходит через стеклянную трубку, а в улавливающем устройстве образуются пузырьки, которые собираются в наполненной водой пробирке. Это происходит так быстро, что мы успеем наполнить и вторую пробирку. Каждую наполняющуюся пробирку прямо под водой нужно закрыть пробкой и только после этого извлечь из пневматической ванны.

Если пузырьки газа перестанут образовываться, прекратим нагревание и подождем образовавшийся водород. Для этого перевернем пробирку отверстием вниз, откроем и внесем пламя снизу в отверстие. Газ быстро сгорит. Мы увидим голубое пламя и услышим свистящий звук, а может быть, и сильный хлопок. Если хлопнуло, значит, в пробирке не чистый водород, а смешанный с воздухом. Воздух может попасть при его вытеснении из аппаратуры в начале опыта или при использовании некачественных пробирок. На всякий случай, чтобы не пораниться осколками при возможном взрыве, прежде чем поджигать газ, обмотаем пробирку влажным платком.

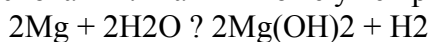
Железо легко соединяется с кислородом, поэтому оно может вытеснить водород из воды. При комнатной температуре этот процесс протекает очень медленно, напротив, при температуре красного каления - бурно. Водород при воспламенении сгорает. Он соединяется при этом с кислородом воздуха, и опять образуется вода. Если водород не смешан с самого начала с кислородом или воздухом, сгорание

протекает спокойно. Смесь же водорода с воздухом или чистым кислородом взрывается. Такую смесь называют гремучим газом, а описанную выше пробу в пробирке - пробой на гремучий газ. Если мы работаем с водородом, то перед опытом необходимо с помощью этой пробы убедиться, что водород не содержит воздуха.

Исходя из нашего первого опыта, мы можем дать общий рецепт разложения химического соединения: чтобы освободить компонент А из соединения АВ, нужно ввести в реакцию с ним вещество С, которое соединяется с В легче, чем А. Железо более склонно к образованию соединения с кислородом, чем водород, и вследствие этого вытесняет его из воды. Другие металлы также способны к этому, например цинк, алюминий, магний или натрий. Такие металлы называют активными, в то время, как неактивные металлы: медь, серебро, золото и платина не могут разлагать воду (Все сказанное относится к определенным условиям. Действительно, при обычных температурах железо не соединяется с водой, по крайней мере так быстро, как это происходит в описанном опыте. В то же время даже жидкая вода без нагревания взаимодействует с натрием. Указанный ряд металлов может быть вполне строго составлен, если достаточно ясно определить условия. Именно таким путем строится ряд напряжений, о котором пойдет речь ниже. - Прим. ред. Металлы по их способности к соединению с кислородом можно поставить в ряд, который начинается с самого благородного металла - золота, и заканчивается наиболее реакционноспособными щелочными металлами - натрием, калием и т. д. Склонность к соединению с элементом называют в химии сродством. Золото обладает слабым, а натрий - очень сильным сродством к кислороду. Вытеснять водород из воды могут те металлы, сродство которых к кислороду больше, чем сродство к нему водорода.

Магний-активный, но под защитой

Неблагородные металлы, такие как натрий или калий, бурно реагируют с водой с образованием оснований. Магний тоже уже при комнатной температуре может разлагать воду:



Однако образующийся гидроксид магния растворяется в воде очень плохо. Он остается на металле в виде тонкой пленки, которая задерживает дальнейшее растворение. Благодаря такому торможению реакции многие металлы не растворяются в воде. Однако, если несколько минут кипятить в колбе немного магниевой порошка с 5 мл воды и несколькими каплями спиртового раствора фенолфталеина, то жидкость окрасится в красный цвет. Достаточно совсем незначительного количества гидроксида магния (менее 0,1 мг/л), чтобы индикатор показал основную реакцию. Этот маленький опыт дает представление о высокой чувствительности многих химических реакций.

Теперь нужно обнаружить водород, который получился в результате разложения воды магнием. Так как в чистой воде разложение практически прекращается из-за образования защитной пленки, следует позаботиться о том, чтобы слой гидроксида непрерывно разрушался. Для этого используем добавки. Мы достигнем желаемого эффекта с помощью очень небольших количеств кислоты или солей, таких как хлорид железа (III) или хлорид магния. Поместим в широкие пробирки несколько кусочков магния или немного магниевой порошка, или по кусочку магниевой полоски. Одну из этих пробирок заполним водопроводной водой, другую - водой, в которую уже добавлены очень незначительные количества кислоты или уксуса, третью-разбавленным раствором хлорида железа (III) или поваренной соли. В подкисленной воде и в растворах солей образуются пузырьки газа, а магний энергично растворяется. Если наполнить узкую пробирку водой и, перевернув, погрузить ее в широкую пробирку, то можно собрать выделяющийся газ. Из подкисленной воды мы получим его так много, что сумеем провести пробу на гремучий газ.

Образование поверхностной инертной пленки называют пассивированием. Если бы не это явление, хром, алюминий и многие другие металлы были бы в очень короткий срок разрушены кислородом воздуха или водяным паром.

Электролитическое разложение воды

Для разложения воды электрическим током чаще всего используют аппарат Гофмана. Кто не располагает таким аппаратом, может сам легко построить подобное приспособление. Возьмем кусок очень широкой стеклянной трубки (например, химический стакан или широкогорлую склянку без дна. Как удалить дно, описано в главе 8, а острые края надо оплавить на пламени бунзеновской горелки). Отверстие трубки или горло склянки закроем очень плотно подогнанной резиновой пробкой. В пробке на не слишком близком расстоянии друг от друга просверлим два отверстия, в которые в качестве электродов вставим два угольных стержня. Такие стержни можно купить или взять из батарейки для электрического карманного фонаря. Перед применением очистим угольные стержни длительным кипячением в воде. К нижним концам угольных стержней присоединим токоподводы из изолированной

медной проволоки. Лучше всего достать у электрика подходящие клеммы и к ним припаять зачищенные концы проводов. В крайнем случае обмотаем стержень проволокой. Изоляционный лак с проволоки необходимо тщательно счистить, а число витков должно быть достаточно большим. Провода подсоединим к батарейке для карманного фонарика или, лучше, к свинцовому аккумулятору. Если найдется переменное сопротивление в несколько ом, включим его в цепь. Тогда скорость электролиза будет хорошо регулироваться.

Наполним изготовленный электролизный сосуд примерно на две трети водой, в которую добавим немного разбавленной серной кислоты. Чистая вода проводит электрический ток очень плохо. Уже незначительное количество кислоты сильно повышает проводимость. Лучше всего, чтобы концентрация серной кислоты составляла 2-4 %. Осторожно - даже разбавленная серная кислота разъедает кожу. Запомните навсегда: при разведении кислоты ее следует очень медленно вливать в воду; ни в коем случае нельзя поступать наоборот - вливать воду в кислоту.

Ячейка готова. Теперь замкнем электрическую цепь. На обоих электродах выделяется газ: на положительном полюсе (аноде) слабее, на отрицательном (катоде) - сильнее. Соберем газы для их изучения. Для этого поместим перевернутые наполненные водой пробирки над электродами - только, чтобы они не стояли на резиновой пробке, а то электрическая цепь прервется.

В обеих пробирках соберется газ. В идеальном случае нужно ожидать, что на аноде образуется ровно вдвое меньше газа, чем на катоде. Ведь на аноде выделяется кислород, а на катоде - водород. Так как формула воды H_2O , то на один атом кислорода приходится два атома водорода, и при разложении воды должно образовываться в два раза больше атомов водорода, чем кислорода. С другой стороны, мы знаем из школьного курса, что в равных объемах газов всегда содержится равное число молекул (закон Авогадро), а как молекула водорода, так и молекула кислорода содержат два атома элемента.

Несмотря на правильность этой теории, мы будем несколько разочарованы, когда сравним полученные объемы газов. Кислорода будет мало, так как часть его соединится с углеродом электрода. Для точных исследований необходимо применять электроды из благородного металла (лучше всего платины).

Поэкспериментируем с газами

Если при электролизе использовать достаточно мощный источник тока (например, аккумулятор), то можно получить значительные количества обоих газов и провести с ними простые опыты.

В наполненной водородом пробирке осуществим пробу на гремучий газ. Вообще, она дает отрицательный результат, и полученный чистый водород сгорает спокойно. Правда, можно получить и положительную реакцию - если водород смешивается с растворенным в воде пневматической ванны кислородом. Это может произойти при неосторожном насаживании пробирок или, чаще всего, при близком расположении электродов. Кислород легко обнаружить с помощью тлеющей лучины. Зажжем деревянную лучинку, оставим ее некоторое время гореть на воздухе, затем потушим пламя, быстро дунув на него. Тлеющий, обугленный конец лучины введем в пробирку с кислородом. Мы увидим, как тлеющая лучина воспламенится. Будем продолжать исследования до тех пор, пока в пробирках есть газ.

С помощью нашего электролизного устройства мы можем также получить чистый гремучий газ и взорвать его. Для этого толстостенный стакан, наполненный водой, поместим одновременно над обоими электродами. Во время электролиза в нем соберется смесь кислорода и водорода. Как только стакан начнет наполняться, осторожно приблизим его, отверстием вниз, к пламени бунзеновской горелки. Послужит сильный хлопок и стенки сосуда увлажнятся. Из отдельных элементов в результате реакции соединения мы получили воду.

Только проводить этот опыт нужно непременно в защитных очках! Во избежание несчастного случая перед опытом нужно проинструктироваться у знающего специалиста. Кроме того, получать газовую смесь можно только в небольшом количестве, используя в самом крайнем случае стакан вместимостью не более 250 мл. Стакан обмотаем влажной плотной тканью (лучше полотенцем), чтобы не пораниться, если его разорвет. И еще: прежде чем поджигать смесь, в целях предосторожности откроем рот, чтобы защитить барабанные перепонки. Учтите также, что электролитическое получение водорода зачастую сопровождается взрывами. Это гремучий газ самовоспламеняется под действием электрической искры или каталитически действующих примесей. По этой причине можно получать только небольшие количества газа и во время опыта держаться на достаточном расстоянии.

ВОДА В КРИСТАЛЛАХ

Химикаты считаются особо чистыми, если они представляют собой однородные, достаточно крупные и хорошо сформированные кристаллы. Загрязненные вещества не образуют кристаллов вообще или они получаются мелкие и неправильной формы. Конечно, это не означает, что каждое некристаллическое

вещество загрязнено. А как раз самые большие и прекрасные кристаллы часто содержат кристаллизационную воду, которая связана в кристалле и может быть удалена только с большим трудом; при этом кристаллы разрушаются. Кристаллизационную воду химики не относят к загрязнениям химического соединения. Во всех опытах, однако, если мы хотим получить количественно правильные результаты, нужно учитывать наличие кристаллизационной воды в твердых веществах. Например, голубые кристаллы медного купороса [сульфата меди (II)] содержат до 30 % воды, а так называемая кальцинированная сода (карбонат натрия) - даже 60 %. Следовательно: в 100 г кристаллического сульфата меди содержится только 64 г безводной соли, а покупая 1 кг кальцинированной соды, мы приобретаем воды в два раза больше, чем соды.

Обнаруживаем кристаллизационную воду

Внесем в термостойкую хорошо высушенную пробирку какую-нибудь соль (на кончике ножа) и нагреем ее сначала слабо, а затем сильнее на пламени бунзеновской горелки. Возьмем, например, сульфат меди, карбонат натрия, хлорид магния, хлорид натрия (поваренную соль) и другие соли. В большинстве случаев кристаллы растрескаются, а в верхней холодной части пробирки появятся капельки воды. Из указанных солей только чистая поваренная соль не содержит кристаллизационной воды. После нагревания сульфата меди остается белый осадок безводной соли, голубая окраска полностью исчезает с уходом кристаллизационной воды. Соли кобальта, присоединяя кристаллизационную воду, меняют цвет с голубого на красный. Можем проделать это с несколькими кристалликами хлорида кобальта (II) - вначале нагреть соль в пробирке, а затем поместить ее во влажный воздух.

Адсорбированная вода

В молекуле воды связи, идущие от центра атома кислорода к обоим атомам водорода, образуют угол около 104° .

Как известно, атомы в соединениях склонны к образованию заполненных электронных оболочек. В нашем случае (с водой) это означает, что оба электрона связи водорода притянуты к кислороду, который более электроотрицателен. Но речь здесь идет не о полной ионизации, а о смещении центра тяжести заряда, когда образуется соединение частично ионного характера. В результате молекулы воды приобретают свойства электрического диполя с отрицательным концом на атоме кислорода, а положительным - на атомах водорода. Эта особенность имеет огромное практическое значение, так как многие по сравнению с другими жидкостями необычные свойства воды обусловлены природой диполя. Так, молекулы воды легко образуют тетраэдрическую структуру. Это упорядочение, которое усиливается ниже 4°C , объясняет, почему вода обладает минимальной плотностью при 4°C , а пористость молекулярной структуры льда примерно на 10 % больше, чем у жидкой воды. Большое внешнее давление не препятствует увеличению объема при замерзании - в этом с досадой убеждаются шоферы, поглядев на размороженный мотор или радиатор. Воспроизведем этот процесс: пузырек из-под лекарства до краев наполним водой, плотно закроем завинчивающейся крышкой и поставим на мороз или в морозильник.

Соединение молекул воды можно представить себе как притяжение разноименно заряженных концов диполей. Атомы водорода соединены с двумя намного большими атомами кислорода специфической связью ионного характера, которую называют мостиковой водородной связью. Вследствие своего дипольного характера молекулы воды в особенной степени обладают способностью к адсорбции (присоединению) на поверхностях раздела. Большинство твердых веществ во влажном воздухе покрыто только мономолекулярным адсорбционным слоем воды. На стеклах благодаря присоединению молекул воды силикатами щелочных металлов образуются поверхностные пленки, в которых вода довольно прочно связана. Давайте убедимся в этом. В круглодонную колбу положим несколько кристалликов обезвоженного хлорида кобальта (II) и закроем колбу куском ваты. При нагревании на проволочной сетке в пламени бунзеновской горелки до температуры свыше 150°C выделится значительное количество адсорбированной воды, которая при охлаждении частично поглотится хлоридом кобальта (II) и изменит его цвет с голубого на красный. Эффект проявится еще более отчетливо, если мы поместим в колбу немного толченого стекла или стеклянной ваты. При дальнейшем нагревании до температуры свыше $300 \pm \text{C}$ из стекла вновь выделяется вода, поэтому стеклянные части высоковакуумной аппаратуры отжигают до температуры размягчения.

ВОЗДУХ - НЕИСЧЕРПАЕМОЕ СЫРЬЕ

Сегодня мы очень хорошо знаем земную атмосферу, толщина которой составляет более 1000 км. Воздушные шары с людьми и без них, самолеты и ракеты поднялись на большую высоту воздушного

пространства и определили количественное содержание бактерий, давление, плотность и состав воздуха. А искусственные спутники Земли посылают на землю точные результаты измерений.

Тот, у кого есть глобус диаметром 35 см, может представить себе вокруг него двухсантиметровый слой, и получит, таким образом, представление о величине атмосферы. Атмосфера нашей планеты весит $5,1 \cdot 10^{13}$ меганьютонов, а объем ее составляет более, чем $4 \cdot 10^{18}$ м³. В воздухе содержатся величайшие ценности. Физики и химики размышляют над проблемой их использования. Линде, например, технически реализовал теоретические работы Андриуса, Фарадея, Джоуля и Томсона и развил методы сжижения воздуха. Жидкий воздух является важнейшим источником для получения кислорода, азота и инертных газов. Габер и Бош разработали метод, с помощью которого азот воздуха можно связать с водородом. То, что еще в прошлом столетии казалось утопией, например получение удобрений, кислот и других химических соединений из воздуха, в последние шестьдесят лет стало реальностью.

ИНТЕРЕСНАЯ СМЕСЬ

До конца XVIII века считали, что воздух состоит из одного простого вещества. Только Пристли и Лавуазье, благодаря исследованию процессов сгорания, пришли к выводу, что воздух представляет собой смесь двух элементов. Более, чем через сто лет Рэлей и Рамзай открыли в воздухе другие элементы - инертные газы. Сухой воздух имеет следующий состав (по объему):

Азот 78,095 %

Кислород 20,939 %

Диоксид углерода 0,031 %

Инертные газы 0,935 % из них аргон 0,933 %

На остальные инертные газы приходится 0,002 %. В 1 м³ воздуха содержится 15 мл неона, 5 мл гелия, 1,1 мл криптона и 0,08 мл ксенона.

Гелий до сих пор получали из природного газа. Этот негорючий газ в большом количестве расходовали на заполнение аэростатов и воздушных шаров. Смесью кислорода и гелия дышат водолазы при работе на большой глубине. Ее применяют также для лечения больных астмой. Другие инертные газы получают при многократном ступенчатом испарении жидкого воздуха. Неоном, например, заполняют лампы дневного света и светящиеся трубки реклам, при пропускании электрического тока он излучает интенсивный оранжевый свет. Инертные газы для заполнения люминесцентных и специальных ламп с металлической нитью (например, криптоновых) получают в качестве ценных побочных продуктов на всех больших предприятиях, которые производят технические газы с помощью сжижения воздуха. В защитной атмосфере аргона проводят сварку, к месту работ его доставляют в баллонах под давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С КИСЛОРОДОМ

Кислород - самый распространенный элемент. Наша атмосфера, как вы уже знаете, содержит 21 % (об.) кислорода: исследованные 16 км земной коры - литосфера - состоит наполовину из кислорода, а водный бассейн - гидросфера - на 89 % (по массе).

Растения, животные и человек нуждаются в кислороде, так как от него зависит нормальное протекание жизненных процессов. В промышленности и технике он используется для окисления. Он содержится во многих химических соединениях.

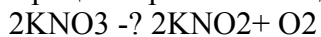
Чтобы получить чистый кислород, нужны исходные вещества, богатые этим элементом. К ним относятся нитраты и хлораты, то есть соли азотной и хлорноватой кислоты, а также пероксиды. В технике, где счет идет на тысячи тонн, используются широко распространенные сырьевые источники - воздух и вода. Необходимая для этого аппаратура очень сложна и дорога. В лабораториях, напротив, другие условия, так как в наших опытах часто имеем дело с объемами газов меньше миллилитра. Поэтому аппаратура в лаборатории должна быть дешевой и простой в обращении. Для небольших количеств, которые мы получаем, не имеет существенного значения высокая цена исходных продуктов.

Получение кислорода простыми способами

Укрепим пробирку из тугоплавкого стекла на штативе и внесем в нее 5 г порошкообразной селитры (нитрата калия KNO_3 или нитрата натрия $NaNO_3$). Поставим под пробирку чашку из огнеупорного материала, наполненную песком, так как при этом опыте стекло часто плавится и вытекает горячая масса. Поэтому и горелку при нагревании будем держать сбоку. Когда мы сильно нагреем селитру, она расплавится и из нее выделится кислород (обнаружим это с помощью тлеющей лучины - она воспламенится в пробирке). При этом нитрат калия перейдет в нитрит KNO_2 . Бросим затем тигельными щипцами или пинцетом кусок черенковой серы в расплав (никогда не держать лицо над пробиркой). Сера воспламенится и сгорит с выделением большого количества тепла. Опыт следует проводить при

открытых окнах (из-за получающихся окислов серы). Полученный нитрит натрия сохраним для последующих опытов.

Процесс протекает следующим образом: нагревание



Можно получить кислород и другими методами. Перманганат калия KMnO_4 (калийная соль марганцевой кислоты) отдает при нагревании кислород и превращается при этом в оксид марганца (IV):

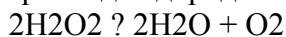


(Эту реакцию правильнее было бы изобразить так: $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2$. Прим. ред.)

Из 10 г перманганата калия можно получить примерно литр кислорода, значит двух граммов достаточно, чтобы наполнить кислородом пять пробирок нормальной величины. Перманганат калия можно приобрести в любой аптеке, если он отсутствует в домашней аптечке.

Некоторое количество перманганата калия нагреем в тиглоплавке пробирке и уловим в пробирки выделяющийся кислород с помощью пневматической ванны. Кристаллы, растрескиваясь, разрушаются, и, зачастую некоторое количество пылеобразного перманганата увлекается вместе с газом. Вода в пневматической ванне и отводной трубке в этом случае окрасится в красный цвет. После окончания опыта очистим ванну и трубку раствором тиосульфата (гипосульфита) натрия - фотофиксажа, который немного подкислим разбавленной соляной кислотой.

В больших количествах кислород можно также получить из пероксида (перекиси) водорода H_2O_2 . Купим в аптеке трехпроцентный раствор-дезинфицирующее средство или препарат для обработки ран. Пероксид водорода мало устойчив. Уже при стоянии на воздухе он разлагается на кислород и воду:



Разложение можно существенно ускорить, если добавить к пероксиду немного диоксида марганца MnO_2 (пиролюзита), активного угля, металлического порошка, крови (свернувшейся или свежей), слюны. Эти вещества действуют как катализаторы.

Мы можем в этом убедиться, если в маленькую пробирку поместим примерно 1 мл пероксида водорода с одним из названных веществ, а наличие выделяющегося кислорода установим с помощью пробы лучинкой. Если в химическом стакане к 5 мл трехпроцентного раствора пероксида водорода добавить равное количество крови животного, то смесь сильно вспенится, пена застынет и вздуется в результате выделения пузырьков кислорода.

Затем испытаем каталитическое действие 10%-ного раствора сульфата меди (II) с добавкой гидроксида калия (едкого кали) и без нее, раствора сульфата железа (II), раствора хлорида железа (III) (с добавкой железного порошка и без него), карбоната натрия, хлорида натрия и органических веществ (молока, сахара, размельченных листьев зеленых растений и т. д.). Теперь мы на опыте убедились, что различные вещества каталитически ускоряют разложение пероксида водорода.

Катализаторы повышают скорость реакции химического процесса и при этом сами не расходуются. В конечном итоге они снижают энергию активации, необходимую для возбуждения реакции. Но существуют и вещества, действующие противоположным образом. Их называют отрицательными катализаторами, антикатализаторами, стабилизаторами или ингибиторами. Например, фосфорная кислота препятствует разложению пероксида водорода. Поэтому продажный раствор пероксида водорода обычно стабилизирован фосфорной или мочевой кислотой.

Катализаторы необходимы для многих химикотехнологических процессов. Но и в живой природе во многих процессах участвуют так называемые биокатализаторы (энзимы, ферменты, гормоны). Так как катализаторы не потребляются в реакциях, то они могут действовать уже в малых количествах. Одного грамма сычужного фермента достаточно, чтобы обеспечить свертывание 400-800 кг молочного белка.

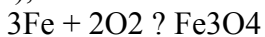
Особое значение для работы катализаторов имеет величина их поверхности. Для увеличения поверхности применяют пористые, испещренные трещинами вещества с развитой внутренней поверхностью, напыляют компактные вещества или металлы на так называемые носители. Например, 100 г платинового катализатора на носителе содержит только около 200 мг платины; 1 г компактного никеля имеет поверхность 0,8 см², а 1 г порошка никеля - 10 м². Это соответствует отношению 1 : 100 000; 1 г активного глинозема обладает поверхностью от 200 до 200 м², для 1 г активного угля эта величина составляет даже 1000 м². В некоторых установках катализатора - на несколько миллионов марок. Так, бензиновая контактная печь в Белене высотой 18 м содержит 9-10 тонн катализатора.

Сожжем железо

Применим собранный кислород для опытов по окислению. Внесем в наполненные кислородом пробирки небольшие, по возможности тонкоизмельченные, пробы свинца, меди, алюминия, цинка и

олова и неплотно закрытом пробирки ватой. При нагревании металлы сгорят с появлением яркого пламени; в пробирках останутся оксиды.

В чистом кислороде сгорит также тонкая железная проволока. Придадим ей спиралеобразную форму и укрепим на одном из концов пропитанного парафином куска дерева, который подожжем. Проволоку как можно скорее внесем в широкий химический стакан, наполненный кислородом. Чтобы стакан не дал трещину из-за падающих горячих частиц, необходимо погрузить дно стакана в слой песка или воды. Проволока сгорит с появлением ярких разлетающихся искр, в результате образуется оксид железа (II, III), так называемая окалина:



Кислород - газ без цвета, запаха и вкуса, частично растворимый в воде; 1 литр кислорода при $0 \pm \text{C}$ и 760 мм рт. ст. весит 1,429 г. Следовательно, кислород тяжелее воздуха (1 л воздуха при тех же условиях весит 1,293 г). Почти со всеми металлами и неметаллами кислород образует оксиды.

Атомарный кислород

В природе кислород встречается в виде двухатомных молекул. Атомарный кислород O обладает чрезвычайно сильной окислительной способностью. Он получается при разложении озона, молекула которого содержит три атома кислорода:



Если на налитую в фарфоровую чашку концентрированную серную кислоту насыпать немного тонкораспыленного перманганата калия, образуется озон. (Надеть защитные очки! Взрывоопасно!) Будем держать над чашкой: а) кусок крахмальной бумаги, смоченной иодидом калия, б) полоску лакмусовой бумажки. Из йодида калия выделится йод, который окрасит крахмальную бумагу в синий цвет (йодокрахмальная реакция); лакмусовая бумажка обесцветится. Наконец, погрузим на стеклянной палочке в смесь серной кислоты и перманганата немного ваты, пропитанной спиртом или скипидаром. Вата со взрывом сгорит.

В высоких (30-45 км) слоях воздуха, в так называемой озоносфере, озон возникает под влиянием ультрафиолетовых лучей или при грозе, а в технике он чаще всего получается в результате тихого электрического разряда в озонаторе. Его используют для дезинфекции и озонирования воздуха в помещениях (больницах, холодильных камерах), а также для обеззараживания питьевой воды.

ЛЕЙНА ЗАДОХНУЛАСЬ БЫ БЕЗ АЗОТА

Если бы в начале нашего века учитель географии в немецкой гимназии спросил своего ученика о Лейне, то он едва ли получил бы удовлетворительный ответ. В то время Лейна была деревней в государственном округе Мерзебург и насчитывала около трехсот жителей. В географической книге 1899 г. говорится, что там расположены залежи бурого угля, который может быть использован для получения прессованного торфа, горного воска (парафина) и нефти - "солярового масла".

Нынешний ученик на такой же вопрос учителя без особого труда ответит, что Лейна лежит на участке железнодорожного пути Мерзебург-Гросскорбета и там находится крупнейшее химическое предприятие республики. Лейна стала известна в последние годы. История предприятия Лейны одновременно является и частью немецкой истории. Она началась во время первой мировой войны и, казалось, ей суждено было закончиться во время второй.

В 1908 г. руководитель института физической химии и электрохимии в технической высшей школе в Карлсруэ доктор Габер пригласил в качестве сотрудника Карла Боша, который потом возглавил отделение по получению азота на анилиновой и содовой фабрике Бадена. Вместе с доктором Митташем и инженером Лаппе они с 1909 по 1912 г. провели в специально оборудованной лаборатории более 10 000 опытов с целью соединить азот воздуха с водородом в присутствии катализатора. В результате этой реакции образуется аммиак - исходный продукт для многих видов взрывчатых веществ и искусственных удобрений. Так был разработан способ Габера - Боша.

На заводах Лейны было организовано одно из первых производств аммиака по реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Эта реакция носит обратимый характер, сдвигается в сторону образования NH_3 лишь при высоких давлениях. Реализация технологического способа синтеза аммиака явилась заключительным этапом многолетней работы многих ученых по решению проблемы связанного азота. В процессе изучения этой реакции удалось кроме практически важного результата выяснить многие важнейшие вопросы, связанные с теорией химических реакций (сдвиг равновесия под влиянием температуры и давления, действие катализатора и др.), - Прим. ред.

Карл Бош выбрал место для большой установки аммиачного синтеза. 28 мая 1916 г. в Мерзебурге началось строительство завода по производству аммиака. В это время на западном фронте с незатухающей силой бушевали сражения. Через одиннадцать месяцев после первого удара лопатой, 27

апреля 1917 г., предприятие отправило первые цистерны с аммиаком - новым сырьем для смертоносной войны.

Рабочие Лейны, устраивая массовые забастовки, повели решительную борьбу против войны.

Завод в Лейне непрерывно расширялся. Аммиак был уже не единственным продуктом. Через два года после пуска началось производство сульфата аммония, в 1923 г. получать метанол, а с 1927 г. - бензин.

В 1945 г. казалось, что огромное предприятие навсегда умерло - 10 000 бомб, сброшенные во время 23 налетов, разрушили его на 80 %. Благодаря советской помощи оно возродилось снова, сначала как предприятие советского государственного акционерного общества по получению минеральных удобрений. В 1954 г. оно стало всенародным достоянием, и с тех пор его мощность, благодаря рационализации и расширению производства, неизменно увеличивалась.

Установки завода занимают площадь в 4 км². На две расположенные в 1.7 км друг от друга железнодорожные станции Завод Лейна-север и Завод Лейна-юг ежедневно прибывает более 32 тысяч трудящихся. 13 гигантских дымовых труб, градирни и ректификационные колонны, длинные ангары и бункеры определяют силуэт завода.

Наряду с таким важным сырьем, как бурый уголь, все больше возрастает роль нефти. В химические центры республики это важное сырье поступает по нефтепроводу "Дружба", протянувшемуся из Советского Союза через ПНР в ГДР.

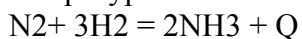
Тысячи тонн более чем 400 видов основных и промежуточных химических продуктов, начиная с топлива и кончая сырьем для пластмасс, получают из нефти, воздуха и воды. При переработке нефти выделяются также многие неорганические химикаты. Аммиак и азотная кислота служат для получения удобрений и других продуктов.

С 1 февраля 1966 г. Лейна приобрела особое значение. Начали давать продукцию установки первой очереди Лейны II - первой нефтехимической базы ГДР. На площади 200 га было построено около 2000 действующих установок, которые обслуживают 2100 рабочих. Здесь получают этен, полиэтилен высокого давления, капролактан, фенол. Здесь же осуществляется крекинг бензина. Завод Лейна II работает с высокой производительностью. Каждый рабочий на этом предприятии производит в 6 раз больше продукции, чем его коллега на заводе Лейна I.

Предприятие чрезвычайно способствовало достижению ГДР мирового уровня в области нефтехимии.

ОПЫТЫ С АММИАКОМ И АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

По способу Габера-Боша из воздуха, водяного пара и бурого угля (или буроугольного кокса) либо используя газификацию масел нефтяных остатков получают смесь азота и водорода. После очистки (удаления серы, оксида и диоксида углерода) на смешанном катализаторе при давлении 240 кгс/см² и температуре 420-610 ±С смесь превращается в аммиак:



Наибольший экономический эффект дает использование для синтеза отходов от процессов переработки нефти.

Аммиачный фонтан

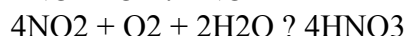
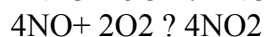
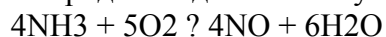
Аммиак - бесцветный газ. Он раздражает дыхательные пути, а в больших концентрациях ядовит. Аммиак легче воздуха, 1 л газа весит 0,7709 г. Он чрезвычайно хорошо растворяется в воде, и в этом мы сейчас убедимся на опыте.

Из продажного 25%-ного раствора аммиака (гидроксида аммония, NH₄OH, нашатырного спирта) выделим при нагревании аммиак, который соберем в сухую круглодонную колбу. (Ни в коем случае нельзя использовать плоскодонную или эрленмейеровскую колбу! Эти сосуды не выдерживают вакуума и взрываются. Для этого опыта удобно также использовать нижние части склянок для промывания газов.) Затем закроем колбу резиновой пробкой, в отверстие которой вставлена оттянутая на конце стеклянная трубка. Большой химический стакан наполним водой с несколькими каплями фенолфталеина. Многократно погружая горлышко колбы в этот раствор, попытаемся ввести внутрь колбы через трубку несколько капель воды. Благодаря большой растворимости аммиака (в 1 объеме воды при 20 0С растворяется 702 объема аммиака) большая часть газа растворится. В колбе возникнет разрежение, и внешнее давление воздуха выбросит с большой силой воду из химического стакана в колбу. Красная окраска индикатора в колбе указывает на наличие там основной среды.

Получим азотную кислоту

С помощью каталитического окисления (метод Оствальда) можно перевести аммиак в азотную кислоту. На химическом комбинате Биттерфельд, смесь аммиака и воздуха с большой скоростью пропускают над платино-кобальтовым катализатором. Возникающий при этом бесцветный монооксид

азота NO сначала превращается на воздухе в коричневый диоксид азота NO₂, а затем при действии кислорода и воды - в азотную кислоту:



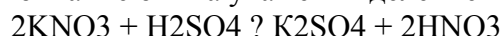
Мы же соберем установку, изображенную на рисунке.

Для того, чтобы приготовить катализатор, добавим по каплям раствор хлорида железа (III) к раствору гидроксида аммония. При этом выпадает коричневый осадок гидроксида железа (III). Отфильтруем его, промоем на фильтре холодной водой, смешаем сырую еще массу с асбестом (можно отщипнуть волокна от подставки под утюг, использовать кусочек асбестового шнура и т.п.) и сильно прокалим массу. При этом на асбесте выделится оксид железа (III).

Пропустим сначала через установку поток воздуха (кран I открыт, кран II закрыт) с помощью водоструйного насоса (в крайнем случае достаточно применить для отсоса воздуха резиновый вентилятор) и сильно нагреем катализатор. Затем закроем кран I и откроем кран II. Поток воздуха увлекает аммиак, который после сушки в U-образной трубке с негашеной известью CaO окисляется на катализаторе с образованием оксида азота. А он, взаимодействуя в конической колбе (так называемая колба Эрленмейера) с кислородом воздуха, превращается в диоксид. Наконец, в пробирке с боковой насадкой образуется азотная кислота. Хотя она очень разбавлена, мы можем обнаружить кислую среду с помощью лакмусовой бумажки, а наличие нитрат-ионов - как описано в разделе "Анализ минеральных удобрений".

Азотная кислота - бесцветная, очень едкая жидкость. Концентрированная кислота, 69,2%-ная HNO₃ с плотностью 1,41 г/мл, относительно легко отдает кислород. Поэтому она является сильным окислителем. Благодаря этому свойству она растворяет различные неактивные металлы, такие как медь, ртуть и серебро. Золото она не разрушает, поэтому можно отделить золото от серебра с помощью азотной кислоты. Однако смесь одной объемной части концентрированной азотной кислоты и трех объемных частей соляной кислоты - царская водка - растворяет и золото и платину.

Если мы хотим получить азотную кислоту более высокой концентрации, то смешаем в реторте 56 г сухой тонкораспыленной калийной селитры KNO₃ с 32 мл концентрированной серной кислоты и перегоним получившуюся кислоту в хорошо охлаждаемый сборник. Если реторта с тубусом, закроем его корковой пробкой, обернутой алюминиевой фольгой. Горло реторты опустим как можно глубже в сборник, который будем охлаждать в стакане с ледяной водой или в проточной водопроводной воде. Для этой цели поместим сборник в воронку и укрепим над ретортой шланг, в который подается холодная вода. Из воронки с помощью шланга отведем холодную воду в ведро или раковину. На окончание опыта укажет выделение коричневых ядовитых паров NO₂:

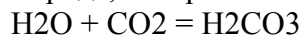


Раньше азотную кислоту только таким методом и получали. Исходным продуктом служил встречающийся в Чили в больших количествах нитрат натрия NaNO₃ (натриевая, или чилийская селитра).

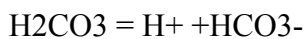
НЕ ВСЯКИЙ ЛЕД ИЗ ВОДЫ

Тот, кто после напряженной работы или длительной прогулки по пыльной улице отведаст лимонаду или газированной воды, ощутит освежающее действие этих напитков. Любителям газированных напитков необходим сифон, знаток восхваляет устойчивую пену пива, весело играет шампанское в бокалах на праздничном столе. Крошечные пузырьки газа разрыхляют тесто, благодаря им булочки становятся мягкими. Во всех случаях здесь действует один и тот же углекислый газ (диоксид углерода). Тысячи кубических метров этого газа ежедневно выбрасываются из дымовых труб. В природном круговороте веществ он играет решающую роль, на нем основаны многие химические процессы, а в твердом виде он представляет собой чрезвычайно распространенное охлаждающее средство - сухой лед.

С помощью нескольких опытов мы можем познакомиться с важнейшими свойствами диоксида углерода, который является ангидридом угольной кислоты:



Известно, что многие кислоты образуются в результате взаимодействия оксидов неметаллов с водой. Ангидриды - это химические соединения, которые возникают из других соединений при отделении воды, и, наоборот, переходят в исходные соединения при поглощении воды. Угольная кислота в чистом виде не существует. Равновесие изображенной выше реакции сильно смещено в сторону исходных продуктов. Угольная кислота диссоциирует в две стадии и образует сначала гидрокарбонат-, затем карбонат-ионы:



Соответствующие соли называются гидрокарбонаты и карбонаты. Сложим оба равенства, в результате получим:



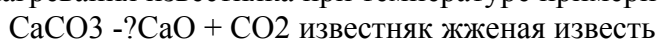
Если записать равновесие диссоциации в виде закона действия масс, то константа диссоциации будет иметь вид:



причем ее точное значение при 25 °С составит $2,4 \cdot 10^{-16}$ моль²/л². Из этого следует, что угольная кислота относится к слабым электролитам, то есть к таким, чья константа диссоциации меньше 10^{-4} моль²/л².

Получим диоксид углерода

Диоксид углерода можно получить из солей угольной кислоты (карбонатов), если вытеснить его с помощью более сильных кислот. В технике его получают при обжиге извести, т. е. в результате нагревания известняка при температуре примерно 1000 °С: около 1000 °С.



В лабораторных условиях применим самый дешевый способ. Для этого в аппарате для получения газов, например в аппарате Киппа, зальем кусочки мрамора (карбоната кальция CaCO_3) 20 %-ным раствором соляной кислоты:



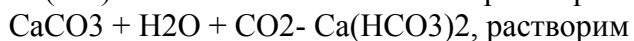
Само собой разумеется, что пригодны и другие карбонаты: сода (карбонат натрия Na_2CO_3), поташ (карбонат калия K_2CO_3), питьевая сода (гидрокарбонат натрия NaHCO_3), и ряд кислот, в том числе даже относительно слабые - уксусная, винная и лимонная.

Полученный в аппарате диоксид углерода уловим в пневматической ванне или лучше вытеснением воздуха. Диоксид углерода тяжелее воздуха, 1 л его при 0 °С и 760 мм рт. ст. весит 1,977 г, поэтому им можно наполнить стоячий сосуд, опустив газоотводную трубку на самое дно сосуда. Так как горящая лучина гаснет в атмосфере углекислого газа, то таким образом можно проверить, наполнился ли наш сосуд.

Есть простое правило, которое помогает узнать, легче газ воздуха или тяжелее. Условимся число 29 считать относительной молекулярной массой воздуха и сравним молекулярные массы (М) газов с этой величиной. Например, молекулярная масса метана $\text{CH}_4 = 16$, значит, метан легче воздуха; для азота N_2 $M = 28$, т. е. азот немного легче воздуха, а SO_2 ($M = 64$) и CO_2 ($M = 44$) значительно тяжелее воздуха.

Опыты с диоксидом углерода

Диоксид углерода образует при взаимодействии с известковой водой осадок карбоната кальция, который при дальнейшем действии газа переходит в растворимый гидрокарбонат кальция:



Для того чтобы получить известковую воду, зальем водой в химическом стакане негашеную или гашеную известь (защитить глаза!) и профильтруем отстоявшийся раствор или бросим кусочек карбида кальция в химический стакан с водой и после прекращения выделения газа профильтруем раствор.

Даже незначительные количества солей угольной кислоты можно обнаружить с помощью следующей пробы: в маленькую пробирку введем несколько частичек карбоната и 2 капли соляной кислоты. Образовавшийся над жидкостью газ отсосем пипеткой (только не ртом, так как выдыхаемый воздух тоже содержит CO_2 !) и выпустим его во вторую пробирку с известковой водой.

Как мы уже установили, углекислый газ в 1,5 раза тяжелее воздуха. Поэтому его можно "переливать", как воду, например. Наполним химический стакан углекислым газом, и осторожно, чтобы не "промахнуться", перельем невидимый газ во второй стакан. Там обнаружим его с помощью пробы лучинкой. Дым от погасшей лучины повиснет в CO_2 . Можно до переливания сделать газ видимым. Для этого добавим в стакан с газом две капли концентрированной соляной кислоты и две капли концентрированного гидроксида аммония (нашатырного спирта), затем осторожно перемешаем стеклянной палочкой образовавшийся туман хлорида аммония (нашатыря) с диоксидом углерода. Для забавы можно потушить в нем горящую свечку.

Наполним широкий сосуд (чашку) углекислым газом до половины и будем выдувать мыльные пузыри таким образом, чтобы они с небольшой высоты падали на газ. После нескольких неудачных попыток нам удастся получить мыльный пузырь, который плавает на газе. Раствор для мыльных пузырей

приготовим из жидкого мыла, которое смешаем с холодной дистиллированной водой и куда через несколько часов добавим несколько капель пропантриола (глицерина).

Наполним пробирку углекислым газом, возьмем 1-2 мл раствора едкой щелочи (гидроксида калия или натрия), тотчас закроем пробирку смоченным большим пальцем и встряхнем ее. (Осторожно! Не разбрызгивать щелочь! Сразу же после опыта вымыть руки!) Пробирка свободно повисает на пальце. Не отнимая пальца, перевернем ее, опустим в воду отверстием вниз и откроем. Вода устремится в пробирку и заполнит большую ее часть.

Диоксид углерода взаимодействует со щелочами с образованием карбонатов, в результате в пробирке образуется вакуум. Внешнее давление воздуха прочно прижимает пробирку к пальцу.

Эту реакцию применяют, если необходимо удалить диоксид углерода из газовой смеси. Смесь пропускают через большое количество промывных склянок, наполненных щелочью.

Посмотрим, как газуется вода в сифоне. Насадим баллончик затворной стороной (алюминиевой пластинкой) на острие сапожного гвоздя, обернем тонкой хлопчатобумажной тканью (носовым платком) и сильно ударим молотком по дну патрона. Газ выделится с сильным шипением, белые пары пройдут через поры ткани, а в самом платке останется белый осадок - твердый диоксид углерода, так называемый сухой лед.

Диоксид углерода можно сжижать под давлением при температуре ниже $-31,3$ °С (критическая температура). Жидким CO_2 заряжены баллоны. Когда при ударе пробивается затворная пластина, CO_2 выходит и испаряется очень быстро. Благодаря работе, производимой при испарении и расширении, газ очень сильно охлаждается, и часть его конденсируется.

Сухой лед нельзя сжимать пальцами (обмороживание кожи!).

Остерегайтесь, чтобы ни малейшей крупинки не попало в глаза. При работе снять с рук кольца!

Сухой лед применяется прежде всего для охлаждения пищевых продуктов. Холода от него вдвое больше, чем от обычного льда, а кроме того, он удобен тем, что испаряется без остатка.

У продавца мороженого обычно можно попросить сухой лед и провести с ним несколько интересных опытов.

Наполним бутылку из-под пива или лимонада на четыре пятых фруктовым соком или водой, бросим внутрь кусочек сухого льда, тотчас закроем, подождем несколько минут и затем сильно взболтаем. Получится газированный напиток. (Ни в коем случае не брать много сухого льда, так как бутылка может взорваться, достаточно кусочка величиной с горошину. В целях безопасности обернем бутылку полотенцем.)

Кусочек сухого льда бросим в наполненную на три четверти водой плоскодонную колбу (можно взять молочную бутылку или что-то похожее), затем закроем ее пробкой с отверстием. В отверстие вставим оттянутую на конце стеклянную трубку, которая вплотную доходит до дна сосуда. Вскоре вода будет сильной струей разбрызгиваться из трубки.

При тушении пожара диоксид углерода часто используют для выброса гасящего средства. Мы можем сделать модель пенного огнетушителя - см. рисунок.

Несколько кусочков сухого льда положим в полотняный мешочек и измельчим ударами молотка. (Надеть защитные очки!) Полученную массу смешаем в фарфоровой чашке с пропиловым спиртом или денатуратом до образования кашицы. В чашку положим кусок резинового шланга, цветок и небольшой плод. Температура охлаждающей смеси примерно $-80 \pm \text{C}$. Вытащенный резиновый шланг станет твердым и расколется, если по нему ударить молотком. Цветок и плод замерзнут и при падении на твердую поверхность разлетятся вдребезги.

2. СОЛЬ=ОСНОВАНИЕ + КИСЛОТА

ХЛОРИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ-СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВАНИЙ И КИСЛОТ

Еще в древности арабы получали соли выщелачиванием из золы растений (От Арабского слова *al kalija* (собранный из золы растений) происходит название щелочей во многих европейских языках, в частности, в английском (*alkali*) и французском (*alcali*), - Прим. ред.). В связи с этим мы и сегодня называем такие металлы, как литий, натрий, калий, рубидий, цезий щелочными. Их соединения с хлором - хлориды щелочных металлов - растворены в морской воде и частично находятся в крупных, имеющих промышленное значение месторождениях на суше.

ГДР располагает значительными месторождениями каменной и калийной соли. Соли являются важнейшим сырьем для химической промышленности страны и экспортируются; с давних времен у многих народов соль была предметом торговли.

В специальных бассейнах ее добывали из морской воды жители прибрежных районов теплых стран, а горняки разрабатывали те залежи, которые были легкодоступны. В течение многих веков растворы

солей (рассолы) выкачивали с большой глубины и перерабатывали на солеварнях в пищевую соль. В 1816 г в Германии с помощью буровых скважин были обнаружены первые залежи каменной соли. В 1839 г. в Штасфурте, тогдашнем центре солеразработки в Германии, было начато бурение, которое длилось четыре года.

В пределах ГДР соли добывают в четырех больших областях: у Магдебурга-Хальберштадта (Шёнебек, Штасфурт, Ашерслебен и Берибург), в Южных горах (Бишоффероде, Бляйшероде, Зондерсхаузен, Пётен, Волькенроде), в области Верры (калийный комбинат Верра, Меркерс, крупнейший в Европе производитель калийных продуктов) и вдоль Унштрут (Росслебен).

Залежи каменной и калийной соли возникли в результате испарения морской воды. Судя по толщине залежей в месторождениях (у Штасфурта толщина солевого пласта 1170 м), мы можем сделать вывод, что речь идет не об одноразовом испарении морского бассейна. Вероятно, бассейны, в которых 200 миллионов лет назад происходило осаждение, были отделены от океана только полосой мели и периодически снова заполнялись. Благодаря постепенному испарению воды под влиянием господствовавшего в Центральной Европе в далеком прошлом сухого тропического климата, концентрация солей постепенно увеличивалась. В конце концов соли стали выпадать в осадок в соответствии с их растворимостью: сначала известь и ангидрит, затем каменная соль. Легкорастворимые соединения калия и магния выкристаллизовались относительно поздно. Сверху были нанесены тонкие слои глины, которые защитили соли от повторного растворения. Последующие наводнения, осаждения, подъемы и сдвиги почвы придали месторождениям их сегодняшнюю форму и положение.

Этот грандиозный процесс мы можем повторить теперь в небольшом объеме. Сначала приготовим 25 мл насыщенного раствора гипса и растворим в нем 1 г хлорида натрия и 0,5 г хлорида калия. После добавки 1 капли разбавленной соляной кислоты (20%-ной) будем прибавлять раствор хлорида железа (III) до тех пор пока раствор не приобретет слабую желтую окраску.

Осторожно выпарим досуха на часовом стекле несколько капель приготовленного раствора. Для этого поставим часовое стекло на асбестированную проволочную сетку и осторожно нагреем с помощью пламени бунзеновской горелки или спиртовки.

Через лупу на нашем часовом стекле можно разглядеть, что сначала, по краю стекла, выделился сульфат калия, затем следует полоска хлорида натрия, а бесцветные прозрачные кубики в середине стекла - это кристаллы хлорида калия.

КАК В БИТТЕРФЕЛЬДЕ ПОЛУЧАЮТ ЩЕЛОЧЬ И КИСЛОТЫ

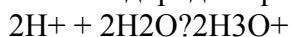
Что такое поваренная соль? Она представляет собой соединение химически активного, требующего осторожного обращения щелочного металла натрия с чрезвычайно ядовитым хлором. Это соединение можно получить, если в течение длительного времени в хорошо закрытом сосуде воздействовать газообразным хлором на кусочки натрия. Как мы знаем, поступающая в продажу поваренная соль не ядовита, так как при соединении веществ друг с другом их исходные свойства не проявляются. Она состоит, как все простые соли, из иона металла и кислотного остатка, которые находятся в водном растворе в виде свободных подвижных ионов:



Но это еще не все компоненты раствора: вода также может диссоциировать на ионы водорода H^+ и гидроксил-ионы OH^- :

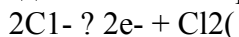


Ионы водорода образуют с недиссоциированными молекулами воды ионы гидроксония H_3O^+ :



В электролизной ячейке, на катоде они разряжаются, присоединяя электроны. При этом выделяется водород: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Гидроксил-ионы остаются неизменными в растворе. На аноде электролизной ячейки, заполненной водным раствором поваренной соли, хлорид-ионы отдают электроны и разряжаются. При этом выделяется газообразный хлор:



Следовательно, в растворе останутся ионы натрия и гидроксида, которые при выпаривании раствора соединяются, образуя гидроксид натрия NaOH . Это только грубая схема процесса. В действительности его механизм намного сложнее и до настоящего времени еще полностью не выяснен.

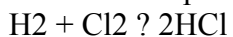
Если описанный процесс будет протекать в одном и том же сосуде, то между гидроксидом натрия и выделяющимся хлором произойдет реакция. Щелочь будет загрязнена, а многим отраслям производства необходима щелочь высокой чистоты. Понадобилось разработать способ, при котором хлор не

находится вблизи катода, а это значит, что катодное и анодное пространства должны быть разделены. Существуют три метода, в которых это требование учтено: с колоколом, диафрагменный и ртутный. Здесь мы рассмотрим прежде всего последний способ, который наиболее распространен в ГДР и в частности применяется на химическом комбинате в Биттерфельде и химическом заводе в Нюнхрице.

Сущность способа заключается в том, что катодом является жидкая ртуть, которая медленно течет в слегка наклоненной электролизной ячейке. При равновесном напряжении от 2,8 до 4,4 В протекают все описанные выше процессы, только на этот раз при особых условиях разряжаются также ионы натрия. Натрий поглощается при этом на катоде ртутью, и образуется примерно 0,2%-ная амальгама натрия. (Амальгамы - это сплавы металлов с ртутью.) Она вытекает из ячейки в аппарат для разложения, где при действии воды натрий превращается в 40%-ный раствор гидроксида натрия:



Ртуть откачивается назад, в ячейку. Водород накапливают в газометре. Частично он сгорает при контакте с хлором, собирающемся на графитовом аноде. В результате образуется хлористый водород:



В так называемом абсорбере хлористый водород растворяется в воде и получается высококонцентрированная соляная кислота. Большую часть хлора собирают и сжижают.

Химический комбинат в Биттерфельде сам потребляет хлор в больших количествах: он производит многочисленные неорганические и органические хлорсодержащие соединения. К ним относятся тетрахлорметан (четырёххлористый углерод), инсектициды, гербициды, отбеливающие средства, хлорная известь, пластики (например ПВХ) и другие вещества и материалы. Это только незначительная часть из 2800 ходовых продуктов, которые производятся почти на 70 предприятиях комбината.

Большое количество химически чистого водорода применяется для гидрогенизации жиров и масел, для резки и сварки и в качестве газообразного топлива. На известной фабрике драгоценных камней химического комбината Биттерфельда в шамотных печах из очищенного глинозема с некоторыми добавками получают синтетические камни. Нужную температуру - $2000 \pm \text{C}$ создают с помощью кислородно-водородной горелки.

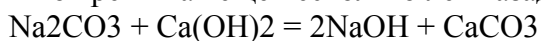
Используя десятилетний опыт выращивания кристаллов, на комбинате удалось вырастить рубиновые стержни, которые применяют в последнее время в качестве лазер-резонаторов в оптических приборах.

От 400 до 600 кг хлора, от 10 до 16 кг водорода и от 450 до 750 кг едкого натра (в пересчете на 100 %-ную щелочь) может производить в день одна ячейка при потреблении тока около 3 кВт-ч на килограмм 100 %-ного NaOH.

Электролиз растворов хлоридов щелочных металлов ртутным способом известен с 1935 г. Он является типичным примером многостороннего использования энергии и сырья в современной химической промышленности.

Сначала хлор был нежелательным побочным продуктом. С ростом производства искусственных волокон и пластмасс спрос на него определил развитие процесса электролиза. Сегодня удовлетворить потребность промышленности в хлоре уже нелегко.

В то время как еще несколько лет назад едкий натр получали каустированием соды



Во многих странах сейчас уже идут другим путем и получают соду из каустика. Фабрика по производству едкого натра на химическом комбинате Биттерфельда была отстроена в 1950 г. и расширена в последующие годы. В 1966 г. имеющиеся на комбинате ртутные ячейки при нагрузке 50 000-100 000 А производили продуктов вдвое больше, чем было указано выше.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ НА ЛАБОРАТОРНОМ СТОЛЕ

Попытаемся с помощью нескольких простых опытов в принципе повторить процесс, описанный в предыдущей главе. Точная копия ртутного способа невозможна в простых лабораторных условиях. Опишем простой опыт для членов кружка, которые должны работать со ртутью только под руководством специалиста.

Прежде всего несколько необходимых правил работы со ртутью. Ртуть испаряется уже при комнатной температуре. Пары ее представляют собой коварный и опасный яд, так как они легко поглощаются телом и вызывают болезни десен, выпадение зубов и волос, разрушение дыхательных путей и другие неприятные явления.

Аппараты, в которых работают со ртутью, всегда должны стоять в чашке, например в фотографической кювете. Только так можно предотвратить попадание ртути на стол и пол при появлении в аппарате трещин. Если это уже произошло, то нужно аккуратно собрать маленькие шарики.

Чаще всего это делают щипцами для собирания ртути. Попавшую в пазы ртуть удаляют оловянной фольгой или полоской цинковой жести, которые предварительно надо зачистить наждаком.

Ртутный способ

С самого начала надо привыкать работать с малыми количествами веществ (это экономит химикаты и время и приучает к точности). Поэтому выберем несколько небольших сосудов, применяемых, например, для полумикроанализа. Возьмем маленькие фарфоровые тигли (высотой 1,5 см). В один из них нальем немного ртути. Затем поставим его в химический стакан на 50 мл, который на 3/4 наполним концентрированным раствором поваренной соли. Стакан поставим в плоскую чашку или кювету. Теперь нужны два электрода. Анод должен быть графитовый, так как на нем выделяется химически активный хлор. Воспользуемся угольным стержнем от батарейки для карманного фонарика или сделаем графитовый стержень. Катодом может служить вязальная спица, которую надо заплать в стеклянную трубку так, чтобы с одной стороны торчал кончик длиной 1,5-2 мм (см. рисунок). Этим концом погрузим катод в ртуть (стеклянная трубка также должна смачиваться ртутью).

Теперь можно включить цепь постоянного тока. Удобнее всего работать с напряжением 12 В (аккумулятор), поддерживая в течение 3-5 мин ток 1 А. Работайте без страха, ведь так же протекает процесс в батарее карманного фонарика! Конечно, в цепь желательно ввести переменное сопротивление и амперметр. Мы заметим, что на угольном стержне образуются мелкие пузырьки газа, в котором легко узнать хлор - и по запаху, и с помощью влажной крахмальной бумажки, смоченной иодидом калия (посинение). На катоде, если ртуть чистая, ничего не наблюдается.

Через некоторое время прекратим подачу тока и пинцетом или тигельными щипцами вытащим тигель из стакана. Осторожно сольем раствор поваренной соли, находящийся в тигле над ртутью. Оставшиеся капли высушим полоской фильтровальной бумаги. Затем наполним тигель до середины дистиллированной водой, которую также быстро сольем и вновь высушим ртуть. Таким образом, мы удалим оставшиеся на ртути следы поваренной соли.

Выльем ртуть в маленькую пробирку (через воронку!) и нальем в нее примерно 3 мл дистиллированной воды. Через некоторое время на поверхности ртути начнут выделяться пузырьки газа. Как уже упоминалось, мы имеем дело не с чистой ртутью, а с амальгамой натрия, которая при соприкосновении с водой образует гидроксид натрия, в то время как водород улетучивается.

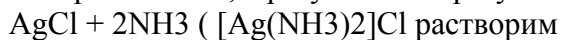
Отберем пипеткой пробу жидкости и подействуем на нее одним из индикаторов - лакмусом, фенолфталеином или метиловым оранжевым. Красная лакмусовая бумажка в основной среде посинеет, бесцветный спиртовой раствор фенолфталеина сильно покраснеет, а раствор метилового оранжевого приобретет желтую окраску.

Для получения кислой среды (проверим с помощью лакмуса) добавим к другой пробе того же раствора разбавленную азотную кислоту и затем несколько капель раствора нитрата серебра. Если осадок не выпадет, то это означает, что полученный едкий натр не загрязнен хлором. В противном случае образуется белый осадок хлорида серебра:



В уравнении непременно нужно ставить двойную стрелку, так как все реакции осаждения равновесные. В данном случае равновесие почти полностью смещено в сторону AgCl.

Хлорид серебра растворяется при добавлении нескольких капель концентрированного водного раствора аммиака, в результате образуется диамминохлорид серебра (I);



После окончания опыта все сосуды хорошо вымоем. Еще раз промоем водой ртуть и поместим ее в хорошо закрывающуюся склянку.

Диафрагма из выеденного яйца

Другая часть едкого натра получается в промышленности по диафрагменному способу. Пористая перегородка - диафрагма - должна полностью исключить перемешивание жидкости катодного и анодного пространства, но не мешать передвижению ионов. В промышленности в качестве диафрагм применяют асбестовый картон, асбестовую бумагу или пропитанную сульфатом бария асбестовую вату. Иногда диафрагму получают также из портланд-цемента и раствора поваренной соли. Если после затвердевания цемента провести выщелачивание, то кристаллы соли растворятся, и, таким образом, возникнут мелкие поры.

Для нашего опыта с успехом может быть применена отбитая с одного конца яичная скорлупа. Промоем ее вначале разбавленной соляной кислотой, а затем - многократно водой. Подвесим скорлупу в держателе из толстой изолированной проволоки на стенку не слишком маленького химического стакана и заполним скорлупу и стакан концентрированным раствором поваренной соли. В яйцо

погрузим анод - угольный стержень, а в качестве катода используем железную проволоку, свернутую спиралью.

Примерно через пять минут после начала электролиза, проводимого при напряжении 6-12 В и токе 0,5-1 А, отберем первую пробу и проверим основность среды, как мы это делали в предыдущем опыте. Еще через пять минут прекратим опыт. Из катодного пространства возьмем примерно 20 мл полученной щелочи, а к остатку добавим каплю раствора фенолфталеина. Интенсивная красная окраска - показатель успешного опыта. Если капнуть фенолфталеин в скорлупу, цвет не изменится, зато растворы иодида калия и крахмала окрасятся в голубой цвет.

В технике 10-15%-ный раствор едкого натра выпаривают в вакуумных аппаратах. При упаривании выпадает твердый хлорид натрия, который отделяют фильтрованием.

ОСНОВЫ ТИТРОВАНИЯ

Как же определить содержание NaOH в отобранной пробе едкого натра? Исследования такого рода относятся к количественному анализу, который проводят химическими, электрохимическими, оптическими, хроматографическими, спектроскопическими и другими методами. К химическим методам можно отнести весовой (гравиметрию) и объемный анализ. Существует много способов объемного анализа:

- оксидиметрия (иодометрия, перманганатометрия);
- анализ с осаждением (например аргентометрия);
- анализ с нейтрализацией (ацидиметрия, алкалиметрия);
- комплексометрия.

Будем исследовать нашу пробу с помощью алкалиметрии. Если бы нам нужно было определить содержание кислоты, мы воспользовались бы ацидиметрией (acidum - кислота).

Реакция нейтрализации - взаимодействие водородных ионов кислоты с гидроксил-ионами основания, в результате чего получается вода:



Это уравнение лежит в основе нашего метода. К известному объему известного вещества неизвестной концентрации будем добавлять известное вещество известной концентрации до тех пор, пока индикатор не покажет, что произошла нейтрализация. Иначе говоря, мы титруем основание кислотой. (Слово это происходит от французского *le titre* - содержание.)

Раствор, который необходимо исследовать (анализируемый раствор), обозначим индексом 1, а индексом 2 - раствор с известным содержанием - (титрующий раствор). В процессе нейтрализации всегда реагируют равные количества эквивалентов веществ n_2 . Число эквивалентов равно произведению числа молей n на валентность Z .

При этом имеется в виду валентность металла в основании или валентность кислотного остатка в кислоте (основность). Например, для HCl $Z = 1$, для H₂SO₄ $Z = 2$, для NaOH $Z = 1$, для Ca(OH)₂ $Z = 2$ и т. д.

Очевидно, что при $Z = 1$ число молей взятого вещества равно числу эквивалентов. При Z (1 в одном моле вещества содержится число эквивалентов равно валентности Z). Таким образом, взяв 1 моль, мы тем самым берем соответственно Z эквивалентов. Иначе говоря:

$$n_2 = Zn$$

Так как валентность - величина безразмерная, то число эквивалентов будет выражено в молях.

С другой стороны, при расчете эквивалентной массы следует мольную массу разделить на валентность:

$$\text{Эквивалентная масса} = \text{мольная масса} / Z \text{ (кг/моль)}$$

Число эквивалентов, отнесенное к объему раствора, называют эквивалентной концентрацией или нормальностью C_n . Раствор называется нормальным, если в одном литре его содержится один эквивалент вещества;

$$C_n = n_2 / V; \quad C_n = nZ / V$$

Например, в одном литре 1 н. раствора соляной кислоты содержится 36,5 г HCl, серной кислоты - 49 г H₂SO₄, гидроксида натрия - 40 г NaOH и гидроксида кальция - 37 г Ca(OH)₂.

Часто применяемые на практике растворы не являются точно нормальными. Поэтому при обработке результатов опыта необходимо ввести поправочный фактор. Он определяется экспериментально, называется фактором раствора и обозначается F . Если $F = 1$,

то, наоборот, - слабее. Зачастую применяют и более слабые растворы, например 0,5 н., 0,1 н.

При вычислениях будем исходить из утверждения о взаимодействии равных количеств эквивалентов:

$$nЭ1 = nЭ2 \text{ или } CH1V1 = CH2V2$$

Пользуясь этим уравнением, можно (при нейтрализации анализируемого раствора) вычислить его концентрацию:

$$CH1 = CH2 * V2 / V1$$

Массу содержащегося в нем вещества получим из следующего уравнения: $m1 = V2CH2M1/Z1$

где $V2$ - объем используемого для нейтрализации раствора,

$CH2$ - нормальность этого раствора,

$M1$ - молярная масса используемого вещества,

$Z1$ - валентность исследуемого вещества.

Но довольно теории! Перейдем теперь к исследованию раствора гидроксида натрия. Будем добавлять к точно отмеренному объему щелочи соляную кислоту известной концентрации до тех пор, пока добавленный в небольшом количестве индикатор не укажет на переход от основной среды к кислой. Индикатор меняет окраску не при определенном значении рН, а в некотором интервале на шкале рН.

Индикатор только тогда пригоден для титрования, когда эквивалентная точка титрования лежит в области перехода данного индикатора. При титровании сильной кислоты сильным основанием эквивалентная точка лежит в области, где значение рН равно 4 или 5. Для такого титрования можно применить метиловый оранжевый или фенолфталеин.

Для того чтобы провести титрование слабой кислоты (или слабого основания), надо познакомиться с соответствующей литературой и затем выбрать подходящий индикатор.

Отберем мерной пипеткой три пробы по 5 мл исследуемого раствора гидроксида натрия, перенесем их в широкогорлые колбы Эрленмейера вместимостью 100 мл. К каждой пробе добавим около 15 мл дистиллированной воды и 3-4 капли индикатора. Если титрование надо проводить довольно часто, можно применять в качестве индикатора бромтимоловый синий, который очень резко меняет свой цвет на желтый. Метиловый оранжевый меняет окраску с желтой на красную, а красный фенолфталеин обесцвечивается.

Бюретку сначала промоем 2-3 мл 0,1 н. раствора HCl, затем вставим воронку и заполним бюретку кислотой; откроем кран, чтобы заполнить носик бюретки; вытащим воронку; подождем полминуты и после этого отметим и запишем исходное положение мениска А. Будем теперь по капле добавлять кислоту из бюретки в колбу.левой рукой управляем краном бюретки, а в правой держим колбу, постоянно перемешивая содержимое. Под колбу рекомендуется подложить лист белой бумаги, чтобы точнее заметить момент изменения цвета от желтого к красному. В этот момент зафиксируем показания на бюретке Е, затем добавим еще 1-2 капли кислоты и посмотрим, не станет ли окраска интенсивнее. Если это произойдет, то прибавим обе капли к уже отмеченному расходу кислоты Е, в противном случае оставим его значение неизменным.

Повторим опыт еще два раза. Результат внесем в следующую таблицу:

Пробы

1

2

3

Е

11,3

22,55

33,88

А

0,0

11,3

22,55

$V2$, мл

11,3

11,25

11,33

Среднее значение объема израсходованного на титрование раствора HCl 11,29 мл. Подставим его в соответствующие формулы и вычислим либо массу, либо нормальность анализируемого раствора:

$$m1 = 11,29 * 0,1 * 40 / (1 * 1); m1 = 4,516 \text{ мг/л}$$

$$CH1 = 0,1 * 11,29 / (1 * 5); CH1 = 0,26 \text{ моль/л}$$

При определении концентрации раствора весовым методом приходилось тратить много времени и энергии на выпаривание и взвешивание. Титрование значительно сокращает время определения. А заменив визуальное наблюдение за изменением окраски индикатора электрохимическими методами, можно автоматизировать этот процесс.

Так называемые автоматы для титрования уже не редкость на крупных производствах. Тот кто обслуживает эти установки, должен обладать хорошей теоретической подготовкой. Этот раздел знакомит читателя с титрованием лишь в общих чертах.

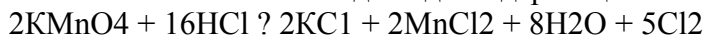
ОПЫТЫ С ХЛОРОМ

Теперь займемся хлором, который получается при электролизе раствора поваренной соли. Но имеющегося у нас количества мало для дальнейших опытов. Поэтому надо получить газ из других соединений хлора. Самым подходящим и дешевым исходным веществом является соляная кислота.

Получим хлор

Эрленмейеровскую колбу на 250 мл закроем пробкой с двумя отверстиями. В одно вставим капельную воронку, в другое - согнутую под прямым углом газоотводную трубку. На дно колбы положим несколько кристалликов перманганата калия, а капельную воронку до середины заполним концентрированной соляной кислотой. Когда соляная кислота будет капать на перманганат калия, образуется желто-зеленый газ, он постепенно наполнит колбу и затем начнет проходить через трубку.

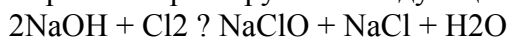
Перманганат калия $KMnO_4$ (калиевая соль марганцевой кислоты $HMnO_4$) является сильным окислителем. Он окисляет до воды содержащийся в соляной кислоте водород и освобождает хлор:



В качестве окислителей можно применить также оксид марганца (IV) MnO_2 (пирролюзит) или бихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

Хлор - сильный яд. Он раздражает слизистые оболочки, поражает дыхательные пути и при длительном вдыхании приводит к смерти в результате разрушения легких. Поэтому опыты с хлором нужно проводить обязательно в вытяжном шкафу или на открытом воздухе.

Избыток хлора можно связать, пропуская его через концентрированные растворы щелочей, с которыми он реагирует по следующему уравнению:



Для связывания остатка хлора применяется также раствор тиосульфата (гипосульфита) натрия $Na_2S_2O_3$.

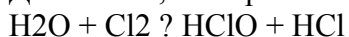
Простые опыты с хлором

Заполним хлором несколько больших пробирок, для этого подведем в них сверху газ, используя опущенную на дно сосуда трубку. Хлор в 2,5 раза тяжелее воздуха, поэтому он полностью вытеснит последний из пробирки.

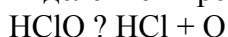
В первую пробирку поместим зеленые листочки и цветы разной окраски, в другую - несколько полосок голубой и красной лакмусовой бумаги, несколько цветных лоскутков материи, а также влажный лист бумаги, на котором сделаны надписи простым карандашом, чернилами и разноцветными химическими карандашами. Закроем пробирки корковыми пробками и оставим на некоторое время.

Части растений, лакмусовая бумага, следы карандаша (кроме простого), а также некоторые окрашенные лоскутки ткани обесцветятся.

Дело в том, что при взаимодействии хлора с водой в испытываемых объектах происходит реакция:



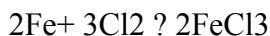
Хлорноватистая кислота $HClO$, которая образуется наряду с соляной кислотой, полностью разлагается с выделением чрезвычайно реакционноспособного атомарного кислорода:



Ему в конечном счете и следует приписать отбеливающий эффект.

Отбеливающие средства на основе хлора часто применяются в текстильной промышленности, а дезинфицирующие - для обеззараживания воды. Хлор может отбелить также жиры и масла.

Насыпем в заполненную хлором пробирку порошок железа (0,25-0,5 г), который предварительно нагреем на железном шпателе или на полоске жести. Железный порошок взаимодействует с хлором с появлением пламени. В результате образуется хлорид железа (III):



Если опыт не удался, значит, хлор был влажный. Для того чтобы его высушить, пропустим через промывную склянку с концентрированной серной кислотой.

Другие металлы (цинк, медь, олово и т. д.) тоже взаимодействуют с хлором, образуя соответствующие хлориды. Эти реакции дали повод назвать хлор и родственные ему элементы - фтор, бром и иод - галогенами, что в переводе означает "рождающий соль"

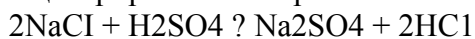
Синтез хлористого водорода

Для синтеза нам нужны два аппарата для получения газов. В одном будем получать водород из разбавленной серной кислоты и цинка, а в другом - хлор из соляной кислоты и перманганата калия. Пропустив оба газа через концентрированную серную кислоту, высушим их и затем, сжигая водород в атмосфере хлора, получим хлористый водород.

Закроем ламповое стекло или широкий стеклянный цилиндр двумя пробками с двумя отверстиями в каждой (см. рисунок). В одно из отверстий в нижней пробке вставим согнутую под прямым углом трубку для подвода хлора, второе - диаметром не менее 10 мм - закроем пробкой. В отверстия в верхней пробке вставим кусок стеклянной трубки, на которую надет шланг с зажимом, и согнутую под прямым углом трубку, которую отведем в сосуд с водой. Оттуда полученный газ будет поступать в сосуд с раствором тиосульфата натрия. Прежде всего заполним цилиндр хлором (второе нижнее отверстие плотно закрыто!). В это время получим в аппарате Киппа водород. Еще раз напоминаем: его необходимо высушить, пропустив через концентрированную серную кислоту. Укрепим на промывной склянке кусок шланга длиной не менее 20 см и вставим в конец шланга стеклянную трубку с оттянутым носиком, на которую надета пробка, точно соответствующая диаметру широкого отверстия. Если проба на гремучий газ дала отрицательный результат, то подождем водород, выходящий из оттянутого конца стеклянной трубки. Тем временем цилиндр наполнится хлором. Удалим маленькую пробку и быстро (чтобы не зажечь резину) вставим трубку с пламенем водорода на конце. Обратим внимание на то, чтобы оба газа поступали в цилиндр с одинаковой скоростью. Водород сгорает в атмосфере хлора с появлением бледного пламени. В результате образуется хлористый водород, который мы можем обнаружить, если откроем верхний зажим и подержим перед отверстием шланга стеклянную палочку, смоченную гидроксидом аммония - образуется туман нашатыря. Если пламя начинает угасать, необходимо немедленно перекрыть подачу водорода, так как в цилиндре образуется чрезвычайно взрывоопасный хлористоводородный гремучий газ. (Цилиндр хорошо проветрить!) Это опасный опыт, и его можно проводить только под руководством специалиста.

Газообразный хлористый водород растворяется в первой промывной склянке (абсорбере), в результате получается соляная кислота. Проверим наличие кислой среды с помощью лакмуса, а хлорид-ионы обнаружим, добавив нитрат серебра. По окончании реакции сначала надо прекратить подачу водорода а затем отсоединить цилиндр от абсорбера. Если этого не сделать, то вода потечет из абсорбера в цилиндр, так как хлористый водород чрезвычайно хорошо растворяется в воде (1 объемная часть воды растворяет при комнатной температуре около 450 объемных частей хлористого водорода).

Хлористый водород мы можем получить также при взаимодействии хлорида натрия и концентрированной серной кислоты



а затем провести с ним опыт с образованием фонтана (см. раздел "Аммиачный фонтан").

Когда мы разберем аппаратуру, все резиновые части следует промыть разбавленным раствором едкого натра или водой. Хлор сильно разрушает резину, она становится твердой и хрупкой.

Хлористый водород - бесцветный газ с резким запахом, он тяжелее воздуха и во влажном воздухе образует белый туман.

В промышленности хлористый водород получают почти исключительно синтезом из элементов. В кварцевой горелке которая состоит из центральной трубы и внешней рубашки, водород пропускают через рубашку, а хлор - по внутренней трубе. Оба газа вступают во взаимодействие только в пламени. Таким образом удастся избежать взрыва хлористоводородного гремучего газа. Горячий газообразный хлористый водород охлаждают и, растворяя в воде, получают соляную кислоту.

Концентрированной считают 39 %-ную соляную кислоту, а разбавленной - 10 %-ную. Сырая (техническая) соляная кислота чаще всего желтоватая из-за примеси FeCl_3 , чистая кислота представляет собой бесцветную жидкость.

КАК ИЗГОТОВЛЯЮТ СОДУ

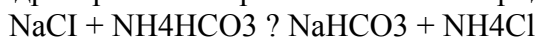
Еще в давние времена были известны стекло и мыло. Для их изготовления применяли карбонат натрия (соду), который добывали на берегах содовых озер в Африке и Америке или получали из золы морских и прибрежных растений на побережьях Европы. Примерно 150 лет назад соду стали производить химикотехнологическим методом. Первый процесс изготовления соды разработал француз Леблан. Но с

1870 г. более рентабельный способ бельгийца Сольве стал вытеснять метод Леблана, и в 1916 г. закрылась последняя фабрика, работающая по этому методу.

Сода имеет исключительно важное значение для народного хозяйства. Она используется в производстве моющих и очищающих средств, в стекольной и текстильной промышленности. В металлургии ее применяют для удаления серы из железа и стали; сода используется в производстве силиката натрия, фосфатов, селитры и алюминия, эмалей, смоляных красок и в фармацевтической промышленности. В соде нуждаются кожевенная, резиновая, сахарная промышленность, производство продуктов питания, фотопринадлежностей, она является необходимым компонентом при очистке воды.

В районах Магдебурга и Галле в достаточном количестве имеются исходные продукты для производства соды - известь, поваренная соль, уголь и вода. Предприятие им. Карла Маркса в Бернбурге является центром производства соды в ГДР.

Два простых химических уравнения воспроизведут реакции, протекающие в многочисленных технологических установках. Сначала из аммиака, диоксида углерода и воды получают гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 , который при взаимодействии с раствором поваренной соли даст в результате гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и хлорид аммония NH_4Cl :



Выпадает плохо растворимый гидрокарбонат натрия, его отделяют фильтрованием, а в результате прокаливания (кальцинирования) он переходит в карбонат натрия:



Особенно рентабельным делает процесс регенерация аммиака и частично диоксида углерода.

Получение соды

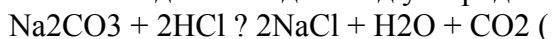
Для этого опыта применим аппарат, в котором при небольшом давлении получим диоксид углерода (углекислый газ). Подсоединим к газоотводной трубке этого аппарата Т-образную трубку, одно колено которой свяжем с капельной воронкой (см. рисунок). Диоксид углерода получим при взаимодействии кусочков мрамора и 20%-ного раствора соляной кислоты. Чтобы проконтролировать количество образующегося газа, подсоединим к газообразователю промывную склянку, частично наполненную водой. Диоксид углерода должен проходить через реакционный сосуд в виде мелких пузырьков. Для этой цели приобретем в зоологическом магазине не слишком большой пористый камень, который применяется в аэрационной установке аквариума (Например, кусок пемзы или туфа, - Прим. ред.). Напильником придадим ему круглую форму, чтобы он подошел к стеклянной трубке, имеющей внутренний диаметр 15-20 мм (трубка для сжигания длиной примерно 30 см). Трубку, подводящую газ, приклеим к камню водостойким клеем. Диаметр ее должен быть не менее 6 мм. Перед сборкой аппаратуры проверим проницаемость камня, погружая его в воду и пропуская через него воздух. Реакционный сосуд укрепим на штативе. Избыток диоксида углерода улетучится в воздух через открытую вверх трубку. Если имеется подходящее оборудование, можно сделать вокруг реакционного сосуда охлаждающую рубашку (так как температура при реакции не должна превышать $30 \pm 5^\circ\text{C}$), а реакционный сосуд закрыть сверху пробкой с двумя отверстиями, в одном из которых помещается термометр, а в другом - отводная трубка (как показано на рисунке). Но можно использовать и более простую установку.

Применяя трубку длиной 30 см и диаметром 2 см, мы используем 60 мл реакционного раствора. Его мы можем приготовить двумя путями: или смешав 20 мл концентрированного раствора гидроксида аммония с 40 мл насыщенного раствора поваренной соли (14 г NaCl в 40 мл H_2O), или растворив до насыщения поваренную соль в концентрированном растворе гидроксида аммония.

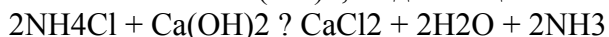
Примерно через 20 мин после начала опыта раствор помутнеет - это началось выделение гидрокарбоната натрия. Теперь необходимо внимательно следить за реакцией в трубе, так как выпадающая соль может закрыть поры в камне. Из-за этого в промывной склянке и газообразователе повысится давление газа. Надо тотчас же отсоединить реакционную трубу и промывную склянку и зажать шланг. Затем приостановим образование диоксида углерода.

Оставим еще на некоторое время раствор в трубе для охлаждения; выделение гидрокарбоната натрия при этом продолжится. Наконец, отфильтруем и просушим соль, отжав ее между листами фильтровальной бумаги и оставив в умеренно теплом месте. Мы получим более 5 г гидрокарбоната натрия, который необходимо еще кальцинировать. Поместим его в пробирку из термостойкого стекла, закроем ее пробкой со вставленной газоотводной трубкой и укрепим на штативе. Сначала сильно нагреем гидрокарбонат натрия на пламени горелки. Выделяющийся газ соберем в пневматической ванне. Докажем с помощью горящей лучины и взаимодействием с известковой водой, что это диоксид

углерода. В пробирке останется карбонат натрия, при взаимодействии которого с разбавленной соляной кислотой выделяется диоксид углерода:



По способу Сольве аммиак регенерируют, смешивая раствор хлорида аммония с известковым молоком. Добавим в пробирку с несколькими миллилитрами раствора хлорида аммония немного гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющийся аммиак обнаружим известным способом:



Безводная, или кальцинированная, сода - гигроскопичный белый порошок, который очень хорошо растворяется в чуть теплой воде. Раствор соды дает щелочную реакцию. Сода получается в кристаллическом виде, если ее осадить из раствора при температуре ниже $32 \pm \text{C}$. Кристаллическая сода имеет формулу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Это значит, что при кристаллизации на 1 моль карбоната натрия всегда приходится 10 молей кристаллизационной воды. При длительном хранении прозрачные кристаллы покрываются белым налетом. Благодаря "выветриванию" они теряют воду, и на поверхности остается безводный карбонат натрия.

Сейчас ГДР по производству соды на душу населения занимает ведущее место в мире. На предприятиях по производству соды в Бернбурге и Штасфурте ежедневно производится более 1000 т соды, которая большей частью экспортируется.

Особенную проблему представляют собой сотни тысяч кубических метров отходов, ликвидация которых требует больших затрат. В последние годы эти отходы частично используются в качестве наполнителя в смеси с цементом и кварцевым песком для изготовления газобетона.

КРОВЬ ХИМИИ

Нет кислоты, которая была бы нужнее и применялась бы чаще, чем серная. Главным образом ее применяют в качестве полуфабриката; многочисленные предприятия по производству серной кислоты перерабатывают ее далее в различных процессах.

Почти половину всей производимой в ГДР серной кислоты (это составляет около полумиллиона тонн в год) потребляют две отрасли хозяйства: производство синтетических волокон и суперфосфата. Серная кислота также необходима для получения красителей, взрывчатых веществ, средств для консервирования, ядохимикатов, медикаментов и моющих средств.

Почти всем предприятиям металлургической и горнодобывающей промышленности серная кислота необходима для обогащения руд. В промышленности концентрированную серную кислоту используют для сушки газов (нам это также известно из лабораторных опытов), а из нефти с помощью серной кислоты можно удалить примеси. Наконец, серная кислота служит электролитом в свинцовых аккумуляторах.

Не случайно перспективные планы развития химической промышленности каждой страны предусматривают увеличение производства серной кислоты и числа требующихся для этого многочисленных установок.

В настоящее время серную кислоту получают на 13 предприятиях ГДР. Самыми известными среди них являются химический комбинат в Биттерфельде, предприятия по производству серной кислоты и суперфосфата в Косвиге, завод в Магдебурге, свинцовоплавильный завод во Фрайберге комбинат им. Вильгельма. Пика в Малсфельде и, наконец, предприятия по производству искусственных волокон и искусственного шелка в Шварце и Премнине. В республике работают три установки, построенные польскими специалистами. Производство серной кислоты на душу населения составляет в ГДР более 60 кг в год.

СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера широко распространена на Земле. Многочисленные залежи серы в свободном состоянии находятся в Мексике, Польше, на острове Сицилия, в США, СССР и Японии. Залежи серы в Польше - вторые в мире, они оцениваются в 110 млн. т и почти не уступают мексиканским. Месторождения в Польше были полностью оценены только в 1951 г., разработка началась в 1957 г. В 1970 г. добыто уже 2,6 млн. т, а затем годовая добыча достигла 5 млн. т.

Сера входит в состав различных минералов: ее можно обнаружить в морской воде в виде сульфитов. Растительные и животные организмы содержат связанную в белке серу; в угле, который образуется из растений, встречается сера, связанная в органических соединениях или в виде соединений с железом (серный колчедан FeS_2). Бурый уголь может содержать до 6 % серы. Угольноперерабатывающая промышленность ГДР при очистке коксового, водяного и генераторного газа ежегодно получает 100 000 т серы.

Растворяем серу

Пары серы взаимодействуют с раскаленным углем с образованием дисульфида углерода CS₂ (сероуглерода), огнеопасной жидкости с неприятным запахом. Он незаменим при производстве искусственного шелка и штапеля. Сера, которая, как известно, не растворяется в воде и в незначительных количествах растворяется в бензоле, спирте или эфире, прекрасно растворяется в сероуглероде.

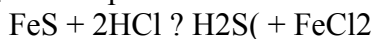
Если медленно испарять на часовом стекле раствор небольшого количества серы в сероуглероде, то получим крупные кристаллы так называемой ромбической или (-серы. Но не будем забывать об огнеопасности и ядовитости сероуглерода, поэтому потушим все горелки и поставим часовое стекло под тягу или перед окном.

Другая форма - моноклинная или (-сера получится, если терпеливо выкристаллизовывать из толуола иглы длиной около 1 см (толуол также огнеопасен!).

Осторожно! Яд!

Как известно, в природе сера часто встречается в соединениях с металлами в форме сульфидов металлов. Широко используемый в лабораториях сульфид железа FeS представляет собой голубовато-черную массу. Мы получим его, если смешаем 20 г чистого порошка железа с 11 г порошка серы (серного цвета) и нагреем на огнеупорной подложке. Будем перемешивать смесь, чтобы она равномерно прокалилась. После охлаждения получим твердый остаток.

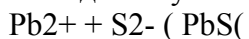
Сульфид железа используют для получения сероводорода, который применяют в химическом анализе для осаждения металлов. Поместим в пробирку немного (с горошину) полученного сульфида железа и добавим разбавленной соляной кислоты. Вещества взаимодействуют с бурным выделением, газа:



Из пробирки доносится неприятный запах тухлых яиц - это улетучивается сероводород. Если его пропустить через воду, то он частично растворится. Образуется слабая кислота, раствор которой часто называют сероводородной водой.

При работе с сероводородом надо соблюдать чрезвычайную осторожность, так как газ почти так же ядовит, как синильная кислота HCN. Он вызывает паралич дыхательных путей и смерть, если концентрация сероводорода в воздухе составляет 1,2-2,8 мг/л. Поэтому опыты с сероводородом следует проводить только на открытом воздухе или под тягой. К счастью, человеческие органы обоняния чувствуют сероводород уже при концентрации его в воздухе 0,0000001 мг/л. Но при длительном вдыхании сероводорода наступает паралич обонятельного нерва, и тут уже нельзя надеяться на наше обоняние.

Химически сероводород обнаруживают с помощью влажной свинцовой реактивной бумаги. Чтобы получить ее, смочим фильтровальную бумагу разбавленным раствором ацетата или нитрата свинца, высушим ее и разрежем на полоски шириной 1 см. (Осторожно! Соли свинца ядовиты!) Сероводород взаимодействует с ионами свинца, в результате образуется черный сульфид свинца:



Другие полоски приготовленной свинцовой реактивной бумаги используем для опытов с природным сероводородом - проверим наличие сероводорода в испорченных продуктах питания (мясе, яйцах) или исследуем воздух над выгребной ямой и в хлеву.

Мы рекомендуем получать сероводород для опытов сухим методом, так как в этом случае поток газа можно легко регулировать и перекрыть в нужное время. Для этой цели расплавим в фарфоровой чашке около 25 г парафина (остатки свечки) и смешаем с расплавом 15 г серного цвета. Затем уберем горелку и будем перемешивать массу до застывания. Если мы рано прекратим перемешивание, то частички серы неравномерно распределятся в застывающем парафине. Твердую массу размельчим и сохраним для дальнейших опытов.

Когда надо получить сероводород, несколько кусочков смеси парафина и серы нагреем в пробирке с газоотводной трубкой до температуры выше 170 ±С. При повышении температуры выход газа усиливается, а если убрать горелку - прекращается. В процессе реакции водород парафина взаимодействует с серой, в результате чего образуется сероводород, а в пробирке остается углерод, например:



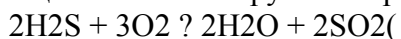
Получаем сульфиды

Чтобы рассмотреть окраску выпадающих в осадок сульфидов металлов, пропустим сероводород через растворы различных солей металлов. Сульфиды марганца, цинка, кобальта, никеля и железа выпадут, если в растворе создать щелочную среду (например, добавив гидроксид аммония). В солянокислом

растворе выпадают сульфиды свинца, меди, висмута, кадмия, сурьмы и олова. Внесем наши наблюдения в таблицу, которая нам пригодится для дальнейших опытов.

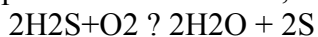
Горение сероводорода

Сделав предварительно пробу на гремучий газ, подожжем сероводород, выходящий из оттянутой на конце стеклянной трубки. Сероводород горит с появлением бледного пламени с голубым ореолом:



В результате сгорания возникает оксид серы (IV) или сернистый газ. Его легко определить по резкому запаху и по покраснению влажной голубой лакмусовой бумажки.

При недостаточном доступе кислорода сероводород окисляется только до серы. Активный уголь каталитически ускоряет этот процесс. Этим способом часто пользуются при тонкой очистке промышленных газов, содержание серы в которых не должно превышать 25 г/м³:



Нетрудно воспроизвести этот процесс. Схема установки изображена на рисунке. Главное заключается в том, чтобы пропустить через активный уголь воздух и сероводород в соотношении 1:3. На угле выделится желтая сера.

Активный уголь можно очистить от серы, промыв его в сероуглероде. В технике для этой цели применяют чаще всего раствор сульфида аммония (NH₄)₂S.

ДВА МЕТОДА ДЛЯ ОДНОГО ПРОДУКТА

Сера сгорает с появлением бледно-голубого пламени. При этом образуется бесцветный газ с резким запахом - оксид серы (IV) SO₂. Он ядовит и раздражает дыхательные пути, поэтому мы должны стараться не вдыхать его.

Эксперименты с сернистой кислотой

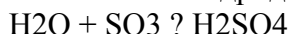
Оксид серы (IV) - сернистый газ - чрезвычайно хорошо растворяется в воде, в результате этого образуется сернистая кислота:



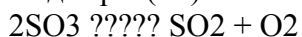
Она убивает микробы и обладает отбеливающим действием. На пивоваренных и винодельческих заводах серой окуривают бочки. Сернистым газом отбеливают также корзины из ивовых прутьев, влажную шерсть, солому, хлопок и шелк. Пятна от черники, например, выводятся, если долгое время держать увлажненное загрязненное место в "парах" горячей серы.

Проверим отбеливающее действие сернистой кислоты. Для этого в цилиндр, где некоторое время горели кусочки серы, опустим различные окрашенные предметы (цветы, влажные кусочки ткани, влажную лакмусовую бумагу и т. д.), хорошо закроем цилиндр стеклянной пластинкой и некоторое время подождем.

Тот, кто когда-нибудь изучал атомное строение элементов, знает, что в атоме серы на внешней орбите имеется шесть так называемых валентных электронов. Поэтому сера максимально может быть в соединениях шестивалентной. Этой степени окисления соответствует оксид серы (VI) с формулой SO₃. Он является ангидридом серной кислоты:



При сгорании серы в обычных условиях всегда получается оксид серы (IV). А если и образуется некоторое количество оксида серы (VI), то чаще всего он тотчас же разлагается под действием тепла на оксид серы (IV) и кислород: нагревание

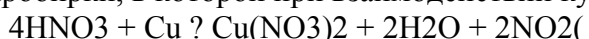


При производстве серной кислоты главной проблемой является превращение SO₂ в SO₃. Для этой цели сейчас используются два способа: камерный (или улучшенный - башенный) и контактный.

Камерный способ

Заполним оксидом серы (IV) SO₂ большой сосуд (круглодонную колбу на 500 мл), поместив в него на некоторое время горячие кусочки серы или подведя газ из аппарата, где он образуется. Оксид серы (IV) можно также относительно легко получить, капая концентрированную серную кислоту в концентрированный раствор сульфита натрия Na₂SO₃. При этом серная кислота, как более сильная, вытеснит слабую кислоту из ее солей.

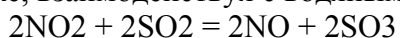
Когда колба заполнится газом, закроем ее пробкой с тремя отверстиями. В одно, как показано на рисунке, вставим согнутую под прямым углом стеклянную трубку, соединенную с боковым отводом пробирки, в которой при взаимодействии кусочков меди и азотной кислоты образуется оксид азота (IV):



Концентрация кислоты должна составлять около 60% (масс.). Внимание! NO₂ - сильный яд!

В другое отверстие введем соединенную с пробиркой стеклянную трубку, через которую позже пойдет водяной пар.

В третье отверстие вставим короткий кусок трубки с бунзеновским клапаном - коротким куском резинового шланга с прорезью. Сначала создадим сильный приток в колбу оксида азота. (Осторожно! Яд!) Но реакция пока не идет. В колбе находится смесь коричневого NO₂ и бесцветного SO₂. Как только мы пропустим водяной пар, изменение окраски укажет на то, что реакция началась. Под действием водяного пара оксид азота (IV) окисляет оксид серы (IV) до оксида серы (VI), который тотчас же, взаимодействуя с водяным паром, превращается в серную кислоту:

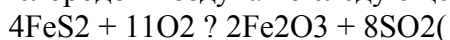


На дне колбы соберется бесцветный конденсат, а излишек газа и паров уйдет через бунзеновский клапан. Выльем бесцветную жидкость из колбы в пробирку, проверим кислую реакцию лакмусовой бумажкой и обнаружим сульфат-ионы SO₄²⁻ - полученной серной кислоты, добавив раствор хлорида бария. Толстый белый осадок сульфата бария укажет нам на успешное проведение опыта.

По этому принципу, но в гораздо большем масштабе, получают серную кислоту в технике. Раньше реакционные камеры были футерованы свинцом, так как он устойчив при воздействии паров серной кислоты. В современных башенных установках применяют реакторы на керамической основе. Но большее количество серной кислоты производят сейчас по контактному способу.

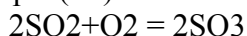
Контактный способ

При производстве серной кислоты применяют различное сырье. Чистая сера стала применяться в ГДР только недавно. В большинстве случаев на предприятиях получают оксид серы (IV) обжигом сульфидных руд. Во вращающейся трубчатой печи или в многоярусной печи пирит взаимодействует с кислородом воздуха по следующему уравнению:



Образующийся оксид железа (III) удаляется из печи в виде окалины и перерабатывается далее на предприятиях по получению чугуна.

Растолчем в ступке несколько кусочков пирита и поместим их в трубку из тугоплавкого стекла, которую закроем пробкой с отверстием. Затем горелкой сильно нагреем трубку, одновременно пропуская через нее воздух с помощью резиновой груши. Для того чтобы осела летучая пыль из обжигового газа, отведем его в пустой стеклянный сосуд, а из него - во вторую тугоплавкую трубку, в которой находится катализатор, нагретый до 400-500 ±С. В технике чаще всего в качестве катализатора используют оксид ванадия (V) V₂O₅ или ванадат натрия NaVO₃, а мы для этой цели применим красный оксид железа (III) Fe₂O₃. Нанесем мелкоизмельченный оксид железа на стеклянную вату, которую распределим в трубке слоем длиной 5 см. Трубку с катализатором нагреем до начала красного каления. На катализаторе оксид серы (IV) взаимодействует с кислородом воздуха; в результате образуется оксид серы (VI)



который мы различим по его способности образовывать туман во влажном воздухе. Соберем SO₃ в пустой колбе и, сильно встряхивая, смешаем с небольшим количеством воды. Получим серную кислоту - ее наличие докажем, как и в предыдущем способе.

Можно также поместить разделенные стеклянной ватой пирит и катализатор в одну из стеклянных трубок. Можно работать и в пробирке с боковым отводом. Положим на дно пробирки пирит, на него слой стеклянной ваты, а затем стеклянную вату с катализатором. Воздух введем сверху через трубку, которая должна подходить вплотную к катализатору. На боковом отводе укрепим согнутую под углом трубку, которая ведет в пробирку.

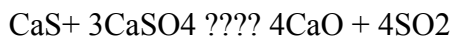
Если нет пирита, то в пробирке с боковым отводом получим оксид серы (IV) из сульфита или гидросульфита натрия и серной кислоты, и затем пропустим над катализатором полученный газ вместе с потоком воздуха или кислорода. В качестве катализатора можно применить также оксид хрома (III), который следует прокалить в железном тигле и тонко растолочь в ступке. Для этой же цели можно пропитать раствором сульфата железа (II) глиняный черепок и затем сильно прокалить его. На глине при этом образуется тонкий порошок оксида железа (III).

Кислота из гипса

Если сульфидов металлов мало (как, например, в ГДР), то исходными продуктами для получения серной кислоты могут служить ангидрит CaSO₄ и гипс CaSO₄·2H₂O. Метод получения оксида серы (IV) из этих продуктов был разработан Мюллером и Кюне еще 60 лет назад.

Способы получения серной кислоты из ангидрита будут иметь значение и в будущем, так как серная кислота является самым распространенным химическим продуктом. Установки для получения серной кислоты из гипса, производимые в ГДР, известны и ценятся на мировом рынке.

Сульфаты можно разложить, применяя высокую (до $2000 \pm C$) температуру. Мюллер установил, что температуру разложения сульфата кальция можно снизить до $1200 \pm C$, если добавить тонкоизмельченный кокс. Сначала, при $900 \pm C$, кокс восстанавливает сульфат кальция до сульфида, а тот в свою очередь при температуре $1200 \pm C$ взаимодействует с неразложившимся сульфатом; при этом образуется оксид серы (IV) и негашеная известь: $900 \text{ } 0C$



Разложить сульфат кальция в лабораторных условиях удастся только при применении соответствующей высокой температуры. Будем работать с аппаратурой, подобной той, которая была использована при обжиге пирита, только трубку для сгорания возьмем фарфоровую или железную. Закроем трубку пробками, обернутыми для теплоизоляции асбестовой тканью. В отверстие в первой пробке вставим капилляр, а во второй - простую стеклянную трубку, которую соединим с промывной склянкой, наполненной наполовину водой или раствором фуксина.

Реакционную смесь приготовим следующим образом. Растолчем и ступке 10 г гипса, 5 г каолина (продается в аптеке под названием "Bolus alba") и 1,5 г активного порошкообразного угля. Смесь высушим, нагревая некоторое время при $200 \pm C$ в фарфоровой чашке. После охлаждения (лучше всего в эксикаторе) внесем смесь в середину трубки для сжигания. При этом обратим внимание на то, чтобы она не заполнила все поперечное сечение трубки. Затем сильно нагреем трубку с помощью двух горелок (одна снизу, вторая наклонно сверху) и, когда трубка накалится, пропустим через всю систему не слишком сильный поток воздуха. Уже через 10 минут, благодаря образованию сернистой кислоты, раствор фуксина в промывной склянке обесцветится. Выключим водоструйный насос и прекратим нагревание.

Получить высокую температуру мы можем также, если обмотаем как можно плотнее фарфоровую трубку нагревательной спиралью на 750-1000 Вт (см. рисунок). Концы спирали соединим с толстой медной проволокой, которую также многократно обмотаем вокруг трубки, а затем изолируем с помощью фарфоровых бусинок и подведем к штекеру. (Осторожно при работе с напряжением 220 В!) Естественно, в качестве источника нагрева может пригодиться также стеклодувная горелка или паяльная лампа.

В технике работают со смесью ангидрита, кокса, глины, песка и колчеданного огарка Fe_2O_3 . Червячный транспортер подает смесь в 70-метровую вращающуюся трубчатую печь, где сжигают пылевидный уголь. Температура в концевой части печи, в месте горения, составляет примерно $1400 \pm C$. При этой температуре образующаяся в ходе реакции негашеная известь сплавляется с глиной, песком и колчеданным огарком, в результате получается цементный клинкер. Остывший клинкер размалывают и смешивают с несколькими процентами гипса. Получившийся в результате высококачественный портландцемент поступает в продажу. При тщательном проведении и контроле процесса из 100 т ангидрита (плюс глина, песок, кокс и колчеданный огарок) можно получить около 72 т серной кислоты и 62 т цементного клинкера.

Серную кислоту можно получать также из кизерита (сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который в значительных количествах поставляют соляные копи ГДР.

Для опыта воспользуемся такой же установкой, как и для разложения гипса, но трубку на этот раз возьмем из тугоплавкого стекла. Реакционную смесь получим, прокалив в фарфоровой чаше 5 г сульфата магния, а в железном тигле с крышкой - 0,5 г активного угля, и затем смешав их и растерев в ступке до пылеобразного состояния. Перенесем смесь в фарфоровую лодочку и поместим ее в реакционную трубку.

Белая масса, которая получится в конце опыта в фарфоровой лодочке, состоит из оксида магния. В технике его перерабатывают в цемент Сореля, являющийся основой для производства ксилолита.

Получение таких важных для строительной промышленности производных продуктов, как цементный клинкер и ксилолит, делает производство серной кислоты из местного сырья особенно экономичным. Переработка промежуточных и побочных продуктов в ценное сырье или конечные продукты является важным принципом химической промышленности.

Получим ксилолит

Смешаем равные части оксида магния и опилки с раствором хлорида магния и слой образовавшейся кашицы толщиной около 1 см нанесем на подложку. Через 24-48 ч масса затвердеет, как камень. Она не

горит, ее можно сверлить, пилить и прибивать гвоздями. При строительстве домов ксилолит применяют как материал для полов. Древесное волокно, затвердевшее без заполнения промежутков с цементом Сореля (магнезиальным цементом), спрессованное и склеенное в плиты, используется в качестве легкого, тепло- и звуконепроницаемого строительного материала (плиты гераклита).

ЦЕННЫЕ СИЛИКАТЫ

После того как мы рассмотрели природные хлориды и сульфаты в качестве основного сырья для химического производства, необходимо сказать немного о силикатах.

Кремний - второй по распространенности (после кислорода) элемент в литосфере нашей планеты (почти 28 %). Он встречается преимущественно в виде кремнекислых солей различных металлов, а также в форме чистого оксида (кварц SiO_2). Анионы силикатов могут иметь аналогично сульфатам простую формулу $[\text{SiO}_4]$ однако, чаще всего встречаются сложные структуры, например, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, $(\text{SiO}_3)_n$, $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ или $(\text{SiO}_2)_n$. Так, у полевого шпата альбита формула $\text{NaAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$, а слоистый силикат каолин отвечает составу $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.

К сожалению, химические опыты с силикатами проводить нелегко, так как получение или превращение силикатов происходит чаще всего при температурах выше $1400 \pm \text{C}$. Силикаты зачастую представляют собой не кристаллическую, а стекловидную или спеченную керамическую массу. При этом группы молекул могут образовывать кольца или так называемые сетчатые структуры. Эти вещества при растворении не разрушаются. Практически их можно разрушить только фтористоводородной (плавиковой) кислотой, что создает большие трудности в аналитической химии силикатов. С другой стороны, силикатные материалы имеют огромное значение как строительное сырье, и производство цемента, стекол и керамики быстро увеличивается в соответствии со все возрастающим спросом на строительные материалы. В последнее время созданы новые виды материалов, например, пенобетоны и пеностекла.

Выделение кремневой кислоты из жидкого стекла

Имеющееся в продаже жидкое стекло представляет собой сиропообразный раствор силиката натрия. $(\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n$ или калия $(\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n$. В смеси с различными добавками, такими как глинозем, гипс или опилки его можно использовать для изготовления замазок. Оно находит широкое применение при получении огнеупорной краски и огнеупорных покрытий.

В пробирку с разбавленным наполовину жидким стеклом будем добавлять по капле соляную кислоту. Мы заметим появление густого белого осадка кремневой кислоты $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ или ее ангидрида. По мере увеличения осадка частицы кремневой кислоты образуют структуру, в которой связывается вся оставшаяся вода. Наконец, при некоторой степени разбавления получается эластичный твердый гель кремневой кислоты.

В следующих опытах рассмотрим свойства силикагеля с различным содержанием воды. В маленькие пластмассовые чашечки (например, в крышки от баночек из-под лекарств), наполненные жидким стеклом с различной степенью разбавления, добавим по каплям соляную кислоту и размешаем полученную массу. Мы предлагаем читателю самому выбрать степень разведения исходного вещества в области от 1 : 100 до неразведенного жидкого стекла. Через некоторое время образуются более или менее вязкие составы, которые затем превратятся в эластичные студенистые или твердые массы геля кремневой кислоты. Здесь речь идет о тонком коллоидно-дисперсном распределении кремневой кислоты, которая полностью включила в свою структуру имеющуюся воду.

Свежий гель кремневой кислоты, в котором на молекулу SiO_2 приходится 300 молекул H_2O , очень подвижен. Если же на молекулу SiO_2 приходится 30-40 молекул H_2O , то гель твердый, и его можно резать ножом. После сушки при слабом нагревании в нем останется шесть молекул H_2O на молекулу SiO_2 , и гель можно размолоть до тонкодисперсного состояния. Разотрем такую пробу в ступке или размелем в старой кофемолке. Затем высушим порошок в фарфоровой чашке или тигле, нагревая на бунзеновской горелке. При этом образуется кремневый ксерогель (от греческого *xeros* - сушить). Это более или менее пористое вещество, имеющее очень большую удельную поверхность (до 800 м²/г), обладает сильной адсорбирующей способностью. Благодаря этому свойству сухой гель применяют для поглощения водяных паров из атмосферы. Его используют для осушения замкнутых объемов, например внутри упаковок ценных машин и аппаратов. В лабораториях патроны с силикагелем закладывают в кожуха аналитических весов; им заполняют башни для сушки газа. Чаще всего применяют так называемый голубой гель - с добавкой безводного хлорида кобальта (II) (См. раздел "Обнаруживаем кристаллизационную воду"). При потере способности к поглощению воды голубой гель окрашивается в розовый цвет. Мы можем сами получить голубой гель, если смешаем ксерогель с небольшим количеством тонкоизмельченного и хорошо высушенного хлорида кобальта (II).

Способность к поглощению воды проверим, поместив немного высушенного геля на часовом стекле во влажный воздух, например на кухне или на открытом воздухе. Станем взвешивать эту пробу сначала через короткие (10 минут) и затем через длительные интервалы времени. Если на листе миллиметровой бумаги построить графическую зависимость прироста массы от времени, то полученная кривая будет заканчиваться площадкой, соответствующей величине насыщения и указывающей на максимальную степень поглощения воды. Правда, при этом известную роль играет относительная влажность воздуха.

Цемент с наполнителем дает бетон

Бетон сейчас, несомненно, является важнейшим строительным материалом. Покрытия автострад, плиты, столбы, балки, конструкции современных жилых домов и промышленных построек выполнены большей частью из бетона. Бетонные смеси различаются плотностью, прочностью и теплоизоляционными свойствами. Объединяет их то, что они все состоят из цемента и через некоторое время после смешивания с водой затвердевают, поглощая влагу. В этом заключается важнейшее отличие бетона от классического известкового раствора, затвердевание которого происходит под влиянием угольной кислоты с выделением воды.

Высококачественный портландцемент получают, обжигая смесь известняка, глины или мергеля и железистых отходов, например доменных шлаков. Этот процесс протекает при температуре около 1450 °С в огромной (длиннее 100

м) вращающейся трубчатой печи. Важными компонентами портландцемента являются ди- и трехкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит. При затвердевании в результате реакции с водой образуются гидраты силикатов, которые аналогично силикатному гелю, описанному в предыдущем разделе, обволакивают наполнитель и способствуют образованию твердого как камень вещества.

После того, как мы провели уже ряд описанных в предыдущем разделе опытов с гелями, которые имеют различные прочностные свойства, зависящие от способа их получения, в особенности от добавки воды, можем проделать несколько простых опытов по затвердеванию бетона.

Сначала сделаем простую форму для получения цементных брусков. Для этого разделим плоскую сигарную коробку с помощью реек таким образом, чтобы получились одинаковые формы 1 - 2 см в сечении, а длина их будет равна длине коробки.

В отдельные зоны поместим следующие смеси: 1 часть портландцемента и 1, 3, 5 или 8 частей чистого песка; 1 часть портландцемента, 2 части песка и 2 части кирпичной крошки (измельчим кирпич); 1 часть портландцемента, 3 части песка и 2 кусочка стальной проволоки (старые вязальные спицы), которые нужно положить по возможности параллельно по обе стороны формы и постараться ввести их в бетон.

Перед заполнением форм добавим в смесь немного воды, чтобы получилась влажная, но рассыпчатая масса (как влажная земля). Этими смесями заполним формы и тщательно утрамбуем их деревянной палочкой. В течение следующих двух дней будем смачивать цемент водой из пульверизатора или лейки с мелкими отверстиями. Через два дня, постучав по форме, вытащим из нее застывшие пробы, положим их концы на края двух стульев, причем для большей точности подложим под бруски на равном расстоянии трехгранные напильники или другие имеющие грани металлические предметы. К середине бруска на прочной проволоке будем подвешивать груз, увеличивая его до тех пор, пока не появится излом. В другом опыте проверим прочность образцов при сжатии, ударяя по ним молотком или тонким зубилом.

Наконец мы можем при получении образцов варьировать добавку воды и степень увлажнения во время отверждения. При испытании окажется, что бетон, полученный из исходной смеси высокой влажности или не увлажнявшийся при отверждении, значительно уступает в прочности.

Тепло- и звукоизоляционный газо- или пенобетон получают, добавляя в вязкую бетонную массу порошок карбида алюминия или кальция. Если одновременно добавить поверхностно-активное вещество, например какое-нибудь моющее средство, то получающиеся пузырьки газа будут образовывать особенно тонкую пену.

Наряду с пенобетоном применение пеностекла и строительных частей из легких металлов и пластмасс открывает новые возможности, которые уже с успехом реализованы на опытных строительных объектах.

3. МЕТАЛЛЫ - ОСНОВА ТЕХНИКИ

МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Почти все важнейшие части орудий производства, начиная с простейших механизмов и кончая сложными машинами, изготовлены из металлов. Хотя широко используемые в последнее время пластмассы частично заменяют металлы, производство металлов все время возрастает, и в будущем все

равно главным образом из них будут изготавливать большинство промышленных установок, машины, моторы, электрическую проводку, котлы высокого давления и т. д.

Перечислим некоторые характерные свойства металлов: металлы можно отливать, ковать, вальцевать, вытягивать в проволоку, гнуть, сваривать, паять, обтачивать, сверлить, пилить, строгать.

Сплавляя металлы или вводя в них небольшие добавки неметаллов, можно получать материалы, отвечающие специальным требованиям. Инструменты для обработки металлов (токарные резцы, сверла, специальные пилы и т. д.) должны обладать повышенной твердостью, а листовые или винтовые рессоры, напротив, отличаться эластичностью и одновременно прочностью. От зубчатых колес, валов, болтов и гаек требуется особая прочность на излом, от тросов и цепей - чрезвычайное сопротивление растяжению, а колбам, цилиндрам, котлам высокого давления приходится переносить высокую температуру, огромное давление и воздействие химически агрессивных веществ.

Без металлов не было бы электротехники. Хорошая проводимость электрического тока характерна для всех "настоящих металлов" и не присуща неметаллическим материалам.

Из более чем 90 химических элементов, встречающихся в природе, около 65 причисляют к металлам. Некоторые элементы, такие как сурьма или полупроводник германий, стоят на границе между металлами и неметаллами.

Еще 200 лет назад большая часть этих металлов не имела никакого технического значения. Довольствовались обычными, в основном легко получаемыми, металлами. Только с наступлением атомного века, при постройке сверхзвуковых самолетов и космических ракет, требования к металлическим материалам резко повысились. Уже в начале нашего века потребности авиационной промышленности привели к развитию производства легких металлов: алюминия и магния. Многочисленные изобретения сделали возможным создание установок для получения таких металлов, названия которых сравнительно недавно были известны немногим. Это прежде всего титан и цирконий, которые встречаются часто, но в основном рассеяны в горных породах и редко встречаются в виде чистых руд. Техническое значение приобрели также бериллий, гафний, индий, ниобий и другие экзотические металлы.

Уран и плутоний служат сегодня горючим для ядерных реакторов, в которых получают тонны трансуранового элемента плутония. Плутоний можно назвать искусственным элементом - в природе он практически не встречается. В результате ядерного расщепления 1 кг плутония выделяется примерно столько же энергии, как при сгорании 2500 т каменного угля или при взрыве такого же количества тринитротолуола!

Все миролюбивые силы в мире борются за проведение в жизнь предложения Советского Союза о нераспространении ядерного оружия и всеобщего и полного разоружения, за то, чтобы накопленные запасы плутония использовались только для получения ядерной энергии в мирных целях на благо человечества.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

По экспериментальной химии металлов и их соединений можно было бы написать объемистую книгу. До сих пор, изучая с помощью несложных опытов некоторые свойства металлов и их солей, мы в лучшем случае могли сделать многосторонний, но несистематический и далеко не полный обзор. Теперь уделим особенное внимание распределению металлов по группам и важнейшим свойствам этих групп. Далее мы рассмотрим реакции, по которым можно установить наличие определенного металла в смеси веществ.

Для этих опытов нам понадобятся образцы чистых металлов или их сплавов, которые можно изготовить из старых металлических предметов. Токарная стружка и металлические опилки, остатки медной проволоки, старые никелевые и серебряные монеты, алюминиевая фольга и испорченные хромированные части велосипеда, цинковая пластинка из использованной батарейки для карманного фонарика, кусок старого водосточного желоба, свинец из аккумуляторной пластины или из остатка кабеля, оловянная фольга или оловянные фигурки, вольфрамовая нить накаливания из перегоревшей лампочки, молибденовый держатель нити накаливания или сетка использованной радиолампы, никелевый анод этой же лампы - вот некоторые, далеко не полные возможности для заготовки металлических образцов. Само собой разумеется нам потребуются очень небольшие количества дорогих цветных металлов, которые надо постараться извлечь из металлолома.

Наряду с этими образцами воспользуемся также соединениями металлов, которые можно приобрести, так же как и другие химикаты, в аптеке, хозяйственном магазине, в специализированном магазине реактивов и т. д.

В химии металлы классифицируют по их положению в периодической системе элементов - таблица помещена на внутренней стороне переплета (на форзаце). Практики, кроме того, подразделяют металлы на тяжелые и легкие, благородные и неблагородные, тугоплавкие и легкоплавкие, а также классифицируют их с других точек зрения.

Периодическая система состоит, как известно, из групп, которые в свою очередь включают в себя главные и побочные подгруппы элементов, обладающих схожими химическими свойствами, - в таблице они расположены друг под другом. В главной подгруппе первой группы находятся щелочные металлы - литий, калий, натрий, рубидий и цезий, а в побочной подгруппе первой группы - медь, серебро и золото. В главную подгруппу второй группы включены щелочноземельные металлы бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий, а в побочную - цинк, кадмий и ртуть. Третья группа начинается с неметалла бора, затем идут металлы, образующие "земли": алюминий, скандий, иттрий, 15 редкоземельных элементов и радиоактивный актиний. В соответствующей побочной подгруппе находятся мало известные металлы галлий, индий и таллий. В главных подгруппах четвертой и пятой групп металлический характер обнаруживают только последние члены группы, а в главных подгруппах шестой, седьмой и восьмой групп находятся только неметаллы. Но элементы побочных подгрупп этих групп периодической системы являются металлами. Особенно важны так называемые переходные металлы побочной подгруппы восьмой группы, которые образуют три подгруппы. Здесь содержатся металлы подгруппы железа и платины.

Разделение на группы можно объяснить с помощью атомной теории, но здесь это было бы излишним. Рассмотрим свойства групп и отдельных металлов с помощью опытов.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ (ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ)

Щелочные металлы химически очень активны и бурно реагируют с водой, в результате чего образуются сильные основания. С солями щелочных металлов калия и натрия мы уже познакомились.

Аналитически обнаружить эти металлы сложно, так как они не образуют нерастворимых солей при взаимодействии с наиболее употребимыми кислотами, поэтому реакции осаждения возможны лишь со сложными реагентами. Не известны также характерные цветные реакции с простыми реагентами в нерастворенном или твердом состоянии. По окраске пламени натрием и калием их можно обнаружить качественно.

Обнаружение калия и натрия

В несветящемся пламени бунзеновской горелки будем держать палочки магнезии до тех пор, пока не исчезнет начальная окраска пламени. Затем нанесем на палочку чуть-чуть поваренной соли и опять поместим ее в пламя, которое окрасится в яркий желтый цвет. Так как окраска очень интенсивна, а натрий является почти неслучайной примесью в солях, всегда следует убедиться, сравнивая полученную окраску пламени с окраской пламени чистого соединения натрия, находится ли элемент в виде примеси или в виде основного компонента.

Калий окрашивает пламя в красно-фиолетовый цвет. Чтобы избавиться от мешающего желтого цвета, в который окрашивает пламя присутствующий тут же натрий, воспользуемся голубым фильтром (кобальтовым стеклом). Таким образом можно проверить содержание калия в некоторых солях.

При наличии небольшого количества солей лития можно наблюдать окрашивание этим элементом пламени в чудесный красный цвет.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ I ГРУППЫ

В противоположность щелочным металлам, медь, серебро и золото очень инертны. Они обладают незначительным сродством к кислороду, их оксиды очень легко восстанавливать и металлы встречаются в природе в элементарной форме (золото чаще всего). Благородный характер металлов усиливается от меди к серебру, а от него - к золоту. Для остальных побочных групп периодической системы также существует правило, что с увеличением порядкового номера элемента убывает его активность. Разбавленными кислотами металлы побочной подгруппы I группы не разрушаются. Но медь и серебро растворяются в сильной азотной кислоте, а золото в царской водке (смесь одной объемной части азотной и трех частей соляной кислоты).

Общими свойствами щелочных металлов и металлов подгруппы меди являются их одновалентность во многих соединениях, а также отличная электропроводность. Правда, иногда медь и серебро могут быть двухвалентными, а золото может образовывать даже трехвалентные соединения.

Некоторые свойства и характерные реакции рассматриваемых металлов изучим в следующих опытах.

Окисление и восстановление меди

В несветящемся пламени бунзеновской горелки внесем пинцетом кусочек медной проволоки. Медь начнет интенсивно окисляться: сначала на поверхности появятся цвета побежалости, затем медь

окрасится в черный цвет, так как образуется слой оксида меди (II) CuO. При обычной температуре очень быстро возникает слой красного оксида меди (I) Cu₂O, который постоянно существует на поверхности.

Если внести окисленную медь в восстановительную зону пламени бунзеновской горелки (верхняя часть конуса), то оксид восстановится водородом, и мы увидим, что чистый металл красного цвета.

Летучие соединения меди окрашивают пламя в зеленый цвет. В этом мы убедимся, если погрузим медную проволоку в соляную кислоту и затем внесем ее в несветящуюся часть пламени. В этом случае образуется некоторое количество летучего хлорида меди CuCl₂, который и окрашивает пламя,

Тонкая медная проволока плавится в несветящемся пламени бунзеновской горелки при 1084 ±С. Чтобы нагреть большой кусок меди до этой температуры, нужно применить стеклодувную горелку.

Любую соль меди можно легко восстановить до металлической меди, если расплавить ее с содой на древесном угле с помощью паяльной трубки. Смешаем очень малое количество безводного сульфата меди с безводной содой в соотношении 1:3 и внесем смесь в углубление на кусочке древесного угля. (Обе соли высушим, прокаливая, содержащие воду кристаллы в пробирках из тугоплавкого стекла или в фарфоровых тиглях на пламени бунзеновской горелки.) Затем направим на смесь восстановительное пламя паяльной лампы. Через некоторое время охладим смесь и обнаружим в углублении красные крупинки металлической меди.

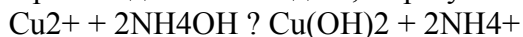
Обнаружение меди в сплавах

На присутствие меди укажет уже окраска. Если у сплава красный или желтый оттенок, вероятно, в нем имеется медь. Правда, например, сплавы меди с серебром даже при высоком содержании меди имеют серебристый цвет. Старые, так называемые серебряные монеты содержат от 10 до 75% меди! Предварительную пробу проведем, капнув на металл азотной кислотой. На присутствие меди укажет появляющаяся чаще всего после высыхания зеленая кромка нитрата меди (похожую реакцию дает никель). Исследуем полученное соединение с помощью перла буры. Для этого нагреем палочку магнезии в несветящемся пламени и горячей погрузим ее в буру. Прилипнувшая соль сплавится, в результате получится стекловидный шарик. Этот шарик в горячем состоянии положим на след соединения меди, например, на кромку нитрата, образовавшегося в предыдущем опыте. После нагревания в окислительном пламени перл буры окрасится в зеленый цвет, который при охлаждении изменится на голубой. Соединение никеля в этом случае окрасит буру в коричневый цвет.

Наконец, растворим немного металла в азотной кислоте. Как при всех аналитических реакциях, будем применять как можно меньшее количество вещества. Вполне достаточно будет кусочка, величиной с булавочную головку.

Зальем в пробирке металл азотной кислотой. Он растворится с образованием ядовитых красно-коричневых паров оксида азота. Поэтому будем проводить опыт обязательно на открытом воздухе или под тягой.

Если раствор окрасится в голубовато-зеленый цвет, то, вероятно, в сплаве присутствует медь. Чтобы убедиться в этом наверняка, разбавим раствор дистиллированной водой и разделим его. К первой порции добавим по каплям гидроксид аммония (нашатырный спирт). Если в сплаве присутствует медь, то сначала выпадет в осадок гидроксид меди Cu(OH)₂, который при добавлении избытка гидроксида аммония растворится, окрасив раствор в темно-синий цвет. При быстром добавлении нашатырного спирта осадок не выпадает, а сразу наблюдается синяя окраска:



В результате этой реакции образуется гидроксидтетраммин меди (II). Это пример комплексного соединения. Для того чтобы понять его строение, представим себе, что четыре группы NH₃ располагаются вокруг иона меди и образуют вместе с ним один большой катион, который в свою очередь связан с ионами гидроксида.

Такие комплексы могут быть очень устойчивы. Если в растворе присутствует медь, то она не даст осадка при взаимодействии с NaOH, но при добавлении сероводородной воды выпадет в осадок черно-коричневый сульфид меди.

Ко второй порции растворенной металлической пробы добавим немного раствора желтой кровяной соли (гексациано-(II)феррат калия). (Осторожно! Яд!) Если выпадет красно-коричневый осадок, то наличие меди будет доказано.

Прежде чем проводить все аналитические реакции обнаружения, следует поставить вопрос, достаточно ли они отчетливы.

Например, если в растворе содержится ион никеля, то при добавлении аммиака будет наблюдаться такая же окраска раствора, которая образуется при наличии меди, а в присутствии железа, напротив, обе пробы могут быть неотчетливо выражены. Поэтому для точного определения меди необходим совпадающий результат всех предварительных проб и реакций.

Если же в растворе имеются ионы железа, то иногда металлы следует химически разделить.

Укажем также на то, что соли меди ядовиты (как большинство солей тяжелых металлов). Раствор сульфата меди, например, действует как рвотное средство.

Опыты с серебром

Мы часто использовали раствор нитрата серебра для определения соляной кислоты или хлоридов. Так как нитрат серебра нелегко достать, то получим небольшое количество его, растворив кусочек старого серебряного предмета (серебряной монеты, обломка ложки, украшения или цепочки). Серебряные предметы, однако, состоят не из чистого металла, а из сплавов, которые часто содержат в качестве второго компонента медь. Она придает металлу большую твердость, а при высоком содержании способствует растягиванию. Чтобы получить чистый нитрат серебра, необходимо разделить оба металла.

Сначала растворим наш металл в чистой азотной кислоте, разбавленной водой в соотношении 1:1. При этом выделяется большое количество оксидов азота. (Опыт проводить только под тягой или на открытом воздухе. Газы не вдыхать!) При замедлении реакции слегка подогреем раствор для полного растворения. Благодаря наличию меди раствор окрасится в сине-зеленый цвет. Готовый раствор разбавим трехкратным количеством дистиллированной воды и отфильтруем в химический стакан.

Тем временем приготовим крепкий раствор поваренной соли в дистиллированной воде и будем добавлять его к азотнокислоте раствору металла до тех пор, пока не перестанут образовываться хлопья осадка. Далее в течение 10 минут будем нагревать жидкость на водяной бане, при этом очень тонкий осадок укрупнится и выпадут большие хлопья. Эти хлопья состоят из хлорида серебра, растворимость которого равна 1,5 мг на литр воды. Отфильтровав, отделим осадок от содержащего медь раствора и многократно промоем его теплой водой. Последние промывные воды не должны давать голубого окрашивания при взаимодействии с аммиаком!

Теперь восстановим хлорид серебра до чистого металлического серебра. Поместим осадок вместе с вдвое большим (по массе) количеством кусочков цинка или алюминия в химический стакан и зальем разбавленной (10 %-ной) соляной кислотой. Цинк или алюминий растворятся с выделением водорода, причем одновременно хлорид серебра восстановится до серебра - серого металлического порошка. Этот порошок отфильтруем и растворим (на открытом воздухе или под тягой) в чистой азотной кислоте. Последняя ни в коем случае не должна содержать соляной кислоты, иначе снова образуется хлорид серебра. Разбавим раствор дистиллированной водой и выпарим, в результате получится твердый нитрат серебра. Можно сохранить и азотнокислый раствор и применять его как реагент. Для всех реакций обнаружения применяются сильноразбавленные растворы, но использовать для разбавления следует только дистиллированную воду, так как водопроводная вода содержит следы хлоридов и дает с раствором нитрата серебра помутнение (проверить!).

Твердый нитрат серебра и его концентрированные растворы очень едкие; поэтому соль раньше называли адским камнем. Крепкие растворы оставляют на коже черные пятна, которые очень трудно удалить, они возникают в результате восстановления соли до тонкодисперсного серебра. С небольшой частью раствора нитрата серебра проведем следующую реакцию.

При добавлении раствора соляной кислоты или хлорида натрия опять выпадут творожистые хлопья хлорида серебра. Эта реакция служит для обнаружения серебра или хлорид-ионов. Кроме серебра нерастворимые или труднорастворимые хлориды образуют ртуть и свинец. Серебро можно идентифицировать, добавив избыток нашатырного спирта. Хлорид серебра при этом полностью растворяется с образованием комплексного диаминохлорида серебра, в то время как осадки хлоридов ртути и свинца остаются неизменными.

К другой части раствора нитрата серебра добавим несколько миллилитров раствора бихромата калия. Если раствор имеет кислую реакцию, сначала нейтрализуем его разбавленным раствором щелочи (NaOH). Выпадающий красно-коричневый осадок хромата серебра, также может служить для обнаружения серебра.

Чтобы обнаружить серебро в любом металлическом изделии, спилим на незаметном месте небольшое количество металла и растворим его в чистой азотной кислоте (без примеси соляной кислоты). Если при этом выпадет осадок или раствор помутнеет, то либо азотная кислота была загрязнена, либо в пробе

присутствовали олово, сурьма или висмут. С раствором проведем обе описанные выше реакции обнаружения.

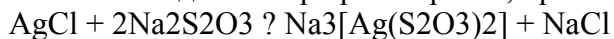
Так же как при идентификации меди, обнаружению мешает одновременное присутствие в пробе некоторых металлов. Если, например, проба содержит свинец, ртуть, алюминий или цинк, то осадок хлорида серебра растворяется в аммиаке не полностью. Аналитик должен тогда провести химическое разделение.

При добавлении сероводородной воды из растворов солей серебра выпадает в осадок черный сульфид серебра. Он образуется также, если серебро находится в атмосфере, содержащей следы соединений серы. Это бывает, например, в воздухе промышленных местностей или на кухне, где горит газовая плита. Серебряные предметы со временем покрываются коричневым или черным налетом. Его можно удалить разбавленными кислотами, нашатырным спиртом или имеющимся в продаже средством для чистки серебра.

Основной процесс фотографии

В умеренно темном помещении осадим некоторое количество хлорида серебра из раствора, слегка подогреем его, чтобы осадок уплотнился, и отфильтруем, причем шпателем распределим хлорид серебра на фильтре по возможности равномерно. Или можно смешать суспензию хлорида серебра с раствором желатины и намазать кашицу на гладкий картон или стеклянную пластинку. Положим на фильтр или на пластину кусок черной бумаги, который затемнит часть покрытия, и выставим на некоторое время (около 1 часа) на солнечный свет. Затем осмотрим слой в умеренно темном помещении. В тех местах, куда попал свет, соль приобрела фиолетовую окраску. Под воздействием света некоторое количество хлорида серебра разложилось и образовались зародыши элементарного серебра.

Во втором опыте добавим к некоторому количеству хлорида серебра раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Осадок быстро растворится, при этом образуется комплексная соль:



В фотографии хлорид серебра используют главным образом для светочувствительной бумаги. Пленки и фотопластинки покрыты бромидом и иодидом серебра, так как эти соли обладают большей светочувствительностью, чем хлорид серебра. Экспонированные слои обрабатывают восстановителями (проявитель). При этом в местах, подвергшихся воздействию света, где уже образовались зародыши металла, протекает дальнейшее восстановление до металлического серебра. Избыточная соль серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия (фиксаж). Изображение после этого остается устойчивым при воздействии света.

Серебро с нескольких проявленных фотопластинок можно растворить небольшим количеством разбавленной азотной кислоты и затем обнаружить его в растворе, как было описано выше.

Пробирное искусство

Для быстрого определения подлинности золотых и серебряных изделий проводят так называемую пробу на выдержку. Прежде всего с предмета (в незаметном месте) снимем тончайший слой золотого или серебряного покрытия (Для этого достаточно один раз провести по предмету надфилем. Прим. ред.). Затем проведем этим местом по тонкому камню для пробы на золото, на котором останется металлическая полоска. В качестве пробного камня используется разновидность черного сланца. Но можно взять и кусок обыкновенного сланца (только очистим его азотной кислотой) или обломок фарфора, хотя на нем штрихи видны не так отчетливо.

Для определения серебра приготовим пробирную кислоту из 1 части чистой азотной кислоты и 1 части бихромата калия. Если испытуемый материал содержит больше 0,3 серебра, то смоченное кислотой место окрасится в красный цвет, так как образуется хромат серебра. При известном навыке по оттенку цвета можно установить приблизительное содержание серебра.

Чтобы идентифицировать золото, смочим исследуемую пробу 30 %-ным раствором азотной кислоты. Если металл не растворится, то это укажет на наличие золота; латунь или бронза растворяются в кислоте. Более точно установить содержание золота можно, используя растворы кислоты различной концентрации.

Если смочить золотые предметы раствором нитрата серебра, то они не изменятся, в то время как на латуни и других неблагородных металлах выделится серебро.

Крупные золотые предметы можно узнать также по их большой массе, так как плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, что в 2,5 раза больше плотности латуни,

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ (ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ)

Среди элементов этой подгруппы только магний и кальций имеют большое значение. В то время как металлический кальций бурно реагирует с влагой воздуха и с водой, магний покрыт пленкой оксида, которая защищает его от дальнейшего разрушения. С помощью подходящих добавок можно еще более повысить устойчивость магния. Благодаря этому свойству его используют в сплавах, из которых изготавливают изделия, работающие в тяжелых погодных условиях (несущие поверхности самолетов и т. д.), а также корпуса двигателей сгорания. Важнейшие сплавы магния известны под названием электрон. Так называют группу сплавов, которые содержат около 90 % магния и различное количество добавок марганца, алюминия, цинка или других компонентов. Тонкими полосками такого сплава можно пользоваться в большинстве опытов наряду с чистым металлом.

Свойства и обнаружение магния

Кусочек ленты магния или стружку электрона с помощью тигельных щипцов осторожно поместим в пламя бунзеновской горелки. При температуре выше $500 \pm C$ металл воспламенится и сгорит с появлением очень яркого белого пламени. (Защитим глаза темными очками или темными стеклами.) При этом образуется тонкодисперсный оксид магния, который некоторое время будет в виде белого тумана висеть в воздухе, а позже осядет вокруг.

Можно получить безопасную вспышку магния, если немного порошка магния поместить в открытый конец стеклянной трубки длиной не менее 60 см, а затем быстро ввести его в несветящееся пламя бунзеновской горелки, дунув в другой конец этой трубки. При этом предметы отбросят четкую тень на освещенные солнцем поверхности, доказав таким образом чрезвычайную яркость магниевое пламени. Она обусловлена высокой (более $2000 \pm C$) температурой сгорания магния, при которой интенсивно светится образовавшийся оксид магния. Высокая температура, в свою очередь, объясняется недостатком газообразных продуктов сгорания, которые обычно быстро рассеивают тепло при других подобных процессах.

Магний очень бурно реагирует с твердыми окислителями, как это видно из следующего опыта.

Разотрем в ступке кусочек перманганата калия величиной с горошину и насыплем порошок на лист бумаги. Потом смешаем его с полуторным (по объему) количеством магниевое порошка. Хотя эта смесь не очень чувствительна к удару (в противоположность смесям порошка магния с другими окислителями), будем из осторожности перемешивать ее гусиным пером. Готовую смесь поместим в пакетик, который закроем, загнув бумагу. Разожжем на открытом воздухе в безопасном месте (!) небольшой костер из бумаги и хвороста и внесем в пламя пакетик, привязанный к концу палки длиной 2 м. Через некоторое время последует глухой взрыв. (При опыте необходимо надеть защитные очки. Указанные количества ни в коем случае не превышать!) Через некоторое время, если имеется влага, например снег, вокруг костра появится фиолетовое пятно - это разбрызгивался перманганат калия. Мы должны категорически предостеречь от приготовления других взрывоопасных смесей на свой страх и риск. Легкомысленное проведение взрывов не имеет ничего общего с серьезными химическими опытами.

Предметы из сплава электрон можно отличать по матовому серому цвету и легкости. Для определения плотности металла погрузим изделие в мерный цилиндр, частично наполненный водой, и по разности положений воды определим его объем. Плотность получим, разделив массу предмета на его объем. Она составит для чистого магния только $1,74 \text{ г/см}^3$, а для алюминия, например, $2,7 \text{ г/см}^3$, то есть примерно на 40 % больше.

Теперь приготовим немного опилок магния и проведем с ними предварительную пробу в пламени.

Для химического обнаружения магния растворим очень небольшой его кусочек в соляной кислоте. Разбавим раствор равным количеством воды и для нейтрализации частями добавим концентрированный раствор гидроксида аммония. При этом образуется плотный туман хлорида аммония. Если возникает осадок, добавим немного концентрированного раствора хлорида аммония. Если после этого осадок не растворится, значит он содержит другой металл и осадок следует отфильтровать. В чистый фильтрат добавим концентрированный раствор гидрофосфата натрия, который приготовим заранее. Если в фильтрате находится магний, то тотчас или через некоторое время выпадет белый осадок двойного фосфата магния - аммония. Если же раствор в течение нескольких часов останется чистым, значит проба не содержит магния, но нужно проверить, правильно ли были соблюдены условия опыта, добавив для контроля в раствор немного соли магния.

Обнаружение кальция

Кальций в природе встречается в виде соединений. Для обнаружения кальция к водному раствору вещества добавляют некоторое количество раствора оксалата аммония или другой соли щавелевой кислоты. (Осторожно! Щавелевая кислота и ее соли ядовиты!) При этом выпадет белый осадок оксалата

кальция, который не растворяется в уксусной кислоте. Если на соединение, содержащее кальций, капнуть соляной кислоты и внести его в пламя, то оно окрасится в кирпичный цвет. Ученые с помощью спектрометра обнаруживают двойную красную и зеленую спектральные линии.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ II ГРУППЫ

Из металлов побочной подгруппы II группы рассмотрим здесь только цинк. Хотя цинк активнее железа, он обладает большей стойкостью в атмосфере, так как покрыт защитной пленкой. Но цинк очень легко растворяется в разбавленных кислотах. Плотность цинка 7 г/см^3 , плавится он при температуре $419 \pm \text{C}$, а кипит при $906 \pm \text{C}$, то есть может испариться уже в пламени бунзеновской горелки. Раньше из цинка изготавливали водосточные кровельные желоба, бачки для воды, ванны и т. д. Сейчас он почти полностью вытеснен из этих областей потребления, но по-прежнему применяется для изготовления литых изделий. Так, ручки дверей и детали отделки легковых автомашин (например, "Вартбург") представляют собой никелированные цинковые литые изделия. Кроме того, цинк применяют для изготовления металлических электродов сухих элементов в батарейках карманных фонариков и анодных батареях. Из его сплавов наиболее известна латунь, которая наряду с медью содержит 18-50 % цинка. Наконец, необходимо упомянуть об оксиде цинка, который широко используется как краска (цинковые белила).

Опыты с цинком

Нагреем немного цинка на древесном угле в окислительном пламени паяльной лампы. Металл расплавится и при высокой температуре начнет испаряться. Одновременно, однако, он будет сгорать с появлением голубовато-белого пламени. На поверхности около пламени выпадет оксид цинка; в нагретом состоянии он желтого цвета, а в холодном - белый.

Для проведения пробы на цинк растворим кусочек металла в соляной кислоте, разбавим ее и нейтрализуем раствором едкого натра, который осторожно добавим по частям. Выпадает студенистый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке щелочи. При этом образуется цинкат натрия $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$. Это соединение можно рассматривать как натриевую соль цинковой кислоты. С другой стороны, цинк при взаимодействии с кислотами образует соли, в которых выступает в качестве катиона. То есть, в соединениях он может быть не только катионом, но и анионом, и образовывать, соответственно, кислоты и основания.

Если к осадку гидроксида цинка добавить разбавленной соляной кислоты, то он растворится в ней, при этом образуется хлорид цинка. Гидроксиды с таким двойственным характером называются амфотерными. Похожим образом ведет себя, например, гидроксид алюминия.

Для обнаружения цинка осадим гидроксид цинка едким натром из раствора, содержащего цинк, отфильтруем осадок и накалим его с помощью паяльной лампы на кусочке угля, добавив несколько капель очень сильно (!) разбавленного раствора хлорида или нитрата кобальта. Цинк обнаружится по зеленому окрашиванию пламени, которое вызовет образующийся смешанный оксид цинка - кобальта (зелень Ринманна).

Этот опыт можно провести проще. К исследуемому раствору добавим несколько капель раствора соли кобальта. Затем окунем в него полоску фильтровальной бумаги, подождем, пока впитавшийся раствор высохнет, сожжем полоску в несветящемся пламени бунзеновской горелки и прокалим золу. При наличии цинка также появится зеленая окраска. При этих схемах определений возможны помехи, если присутствуют некоторые другие элементы. Так алюминий с кобальтом дают голубой цвет, который иногда мешает определению зеленой окраски присутствующего одновременно цинка.

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ

Здесь стоит остановиться на алюминии, так как он (кроме неметалла бора) единственный доступный нам среди 19 металлов этой группы. Особенность третьей группы заключается в наличии 15 редкоземельных металлов, которые помещаются в одной клетке периодической системы. Так как они обладают очень близкими свойствами, их определение представляет для аналитиков серьезную трудность. Металлы подгруппы алюминия в своих соединениях чаще всего трехвалентны, химически они довольно активны, но защищены оксидной пленкой от воздействия кислорода или других агрессивных сред.

Алюминий-важнейший легкий металл

Поместим полоску листового алюминия или кусочек алюминиевой проволоки в несветящуюся часть пламени бунзеновской горелки. Металл покроется плотным слоем оксида алюминия Al_2O_3 . Чистый алюминий плавится при $658 \pm \text{C}$, однако в данном случае этого не произойдет, так как он защищен пленкой оксида.

Оксид алюминия плавится при $2700 \pm C$ в кислородно-водородной горелке или в электрической дуге. Переплавленный оксид алюминия обладает большой твердостью. Его используют в качестве синтетического корунда при производстве камней для часов. Загрязненный корунд применяется в качестве абразива (наждак). Драгоценные камни - рубин и сапфир - состоят из оксида алюминия со следами красящих добавок (оксидов хрома, кобальта и титана). Сейчас их получают синтетически.

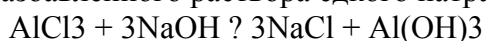
Оксид алюминия можно получить в виде серовато-белого порошка, если кусок алюминиевой фольги (серебряной бумаги) подержать в пламени. Фольга полностью окислится. Если тонкий порошок алюминия (он продается в качестве серебряной и золотой краски) распылить в пламени, то он воспламенится и образует искры.

Чтобы расплавить металл, положим кусочек алюминия в маленький фарфоровый тигель, который закроем крышкой для уменьшения окисления. Нагреем его на самом сильном пламени бунзеновской горелки или, лучше, в тигельной печи, описание которой дано на стр. 93. Если при застывании энергично размешать расплавленный металл железной проволокой, то образуется алюминиевая крупка, которая применяется в металлургии.

Для обнаружения алюминия растворим небольшое количество исследуемого металла. Однако сделать это не так-то просто, потому что всегда присутствующая на поверхности пленка оксида защищает металл от дальнейшего разрушения разбавленными кислотами. Даже концентрированная азотная кислота (в которой растворяется большинство металлов) почти не разрушает алюминий, так как защитная способность пленки оксида под ее окисляющим действием еще усиливается. (Проверьте!) Если мы зальем алюминиевые опилки концентрированной соляной кислотой, то сначала не заметим никакой реакции. Только через некоторое время металл начнет растворяться с образованием хлорида алюминия и выделением водорода. Так как реакция экзотермична, смесь нагревается, причем растворение усиливается. Содержимое стакана может, наконец, закипеть и вспениться.

Осторожно! Применять только небольшие количества! Так как кислота может выплеснуться, надо держаться на расстоянии и надеть защитные очки!

Разбавим полученный раствор и проведем с ним несколько реакций. При добавлении в него разбавленного раствора едкого натра в осадок выпадает студенистый бесцветный гидроксид алюминия:



При дальнейшем добавлении концентрированного раствора едкого натра образуется растворимый алюминат натрия:



Нашатырный спирт также осаждает гидроксид алюминия, однако в избытке нашатырного спирта осадок не растворяется, в то время как гидроксид цинка растворяется с образованием комплексного соединения.

Отфильтруем немного гидроксида алюминия. Высушим фильтр с осадком и затем нагреем на угле в пламени паяльной лампы. При этом гидроксид алюминия отщепляет воду и переходит в оксид, который при нагревании дает яркое белое свечение. Охладим его немного и смочим несколькими каплями сильно разбавленного раствора соли кобальта. Если после этого прокалить оксид еще некоторое время паяльной лампой, масса окрасится в голубой цвет в результате образования алюмината кобальта (тенардовой сини).

Как и при обнаружении цинка, мы можем добавить нитрат или хлорид кобальта непосредственно в раствор, затем намочить полоску фильтровальной бумаги в полученном растворе и сильно прокалить золу, полученную при ее сжигании. Тот, кто вопреки указаниям будет использовать писчую бумагу, получит почти во всех случаях положительный результат, так как соединения алюминия применяют для пропитки бумаги.

ГРУППА УГЛЕРОДА (ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ)

Чтобы не исключать из рассмотрения все редкие элементы, проведем несколько опытов с полупроводником германием. Германий стоит на границе между металлами и неметаллами. Он является полупроводником, и это свойство обуславливает его сегодняшнее широкое применение. Небольшие, специально обработанные кусочки германия используются в диодах для выпрямления электрического тока и в транзисторах в качестве усилителей тока и напряжения. Для опытов возьмем два или испорченных германиевых диода или транзистор из негодного радиоприемника. Так как в последнее время в полупроводниковых элементах стали использовать неметалл кремний, необходимо посоветоваться со специалистом и убедиться, что ваша проба действительно содержит германий. Осторожно вскроем клещами оболочку элемента. В глубине мы увидим блестящий кристаллик

германия. Извлечем его тонкой отверткой. С одним или несколькими такими кристаллами проведем следующие реакции.

Опустим германий в пробирку с 5-8 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода, в который добавим несколько капель гидроксида аммония и за несколько минут доведем раствор до кипения. Германий быстро растворится, причем образуется, в основном, оксид германия (IV) GeO_2 .

Раствор разделим на три части. К первой порции осторожно добавим несколько капель азотной кислоты (до появления отчетливой кислой реакции). Затем возьмем 5 %-ный раствор молибдата аммония и будем нагревать в течение нескольких минут. В результате образуется германиевомолибденовая кислота лимонно-желтого цвета. Мешает этой реакции присутствие большого количества селена, мышьяка, фтора или органических кислот.

Другую часть раствора, содержащего германий, подкислим соляной кислотой и подействуем на раствор сероводородной водой. (Осторожно! Яд!) В противоположность другим элементам, в сильноокислом растворе выпадает белый осадок сульфида германия или наблюдается помутнение раствора в результате образования тонкодисперсного сульфида.

Третью пробу прежде всего нейтрализуем разбавленной уксусной кислотой. После этого будем добавлять соляную кислоту до тех пор, пока величина рН не достигнет значения между 4 и 5, в чем убедимся с помощью универсальной индикаторной бумаги (рН - водородный показатель, равный отрицательному логарифму концентрации ионов водорода. Нейтральной среде (чистой воде) соответствует $\text{pH} = 7$. Большей кислотности среды соответствует меньшая величина рН. - Прим. перев.). Если мы добавили слишком много кислоты, прибавим немного гидроксида аммония для частичной нейтрализации.

Далее приготовим раствор из 1 г таннина (природного продукта, применяемого для дубления) в 10 мл горячей воды. При взаимодействии растворов, содержащих германий и таннин, выпадает коричневатобелый осадок. Эта реакция очень чувствительна и, что еще важнее, при соблюдении определенных условий специфична для данного элемента.

Наверное, у многих читателей возникнет вопрос, каким образом пришли к использованию столь разнообразных препаратов.

Химики должны неустанно и как можно более полно исследовать свойства и реакции различных веществ. В ходе тысяч дипломных, диссертационных и других исследовательских работ изучается поведение элементов и соединений по отношению к различным реагентам. Реакции обнаружения почти всегда являются результатом длинного ряда опытов, в котором только один приносит счастливый результат. Полученные данные собраны в изданном на немецком языке "Справочнике по неорганической химии" Гмелина. Доказательством разнообразия исследований служит тот факт, что такому малоизвестному элементу, как германий, посвящены в этом справочнике два тома. Первый, изданный в 1931 г., содержит 62 страницы убористого шрифта, а второй, дополнительный том, появившийся в 1958 г., - уже 576 страниц! Трудно представить, сколько будет опубликовано материала о германии в 2000 г.

Олово - необходимый, но редкий элемент

Олово известно людям с давних времен, когда начинала развиваться металлургия, так как бронза, которая дала название целой эпохе развития человечества, является сплавом меди и олова. Несмотря на это, олово довольно редкий элемент. Его доля в земной коре оценивается только в тысячную часть процента (как и для германия). Правда, олово не рассеяно в горных породах, а встречается в рудах с большим содержанием металла, которые образуют прожилки в породах. Например, в Рудных горах в Саксонии олово широко добывалось еще в средние века.

Олово сейчас - ценнейший цветной металл, с которым необходимо обходиться очень бережно. Если раньше металл тратили на изготовление монет, фигурок, кубков, кувшинов и другой посуды, а также вплоть до нашего времени из него получали станиоль для закупоривания винных бутылок, то теперь олово чаще всего употребляют в виде покрытия на тонком листовом железе (белая жечь) или (в сплаве со свинцом, цинком или кадмием) в качестве припоя.

Имея кусочек чистого олова, можно изучить свойства металла. Если нагревать его в тигле, то при $200 \pm \text{C}$ в результате изменения внутренней структуры металла он превратится в серый порошок. Чистый металл плавится уже при $232 \pm \text{C}$. Расплавим немного олова в тигле и в подходящей форме (стеклянной трубке или деревянном лотке) отольем из него палочку. При сгибании оловянной палочки мы услышим хрустящий звук - "крик олова".

Благодаря очень тонкой поверхностной пленке оксида олово довольно устойчиво на воздухе и сохраняет свой матовый, светло-серебристый металлический блеск. При нагревании расплавленного

олова на воздухе постепенно образуется оксид олова. Смешанные с содой или углем соединения олова можно с помощью паяльной трубки восстановить до металла, который образуется в виде маленьких шариков.

Для обнаружения олова растворим металлическую пробу в нескольких миллилитрах азотной кислоты, которую разбавим равным количеством воды. При легком нагревании металл растворится. Осторожно! Опыт проводить только под тягой или на открытом воздухе из-за выделения ядовитого оксида азота!

При наличии олова растворение не будет полным, а появится осадок или помутнение, которые вызваны образованием нерастворимой (-оловянной кислоты).

ГРУППА АЗОТА (ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ)

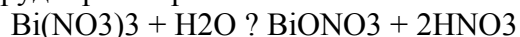
В главной подгруппе V группы два элемента обнаруживают как неметаллические, так и металлические свойства. Это сурьма и висмут. Их применяют в небольших количествах в качестве добавок к сплавам. Сульфид сурьмы содержится в горючих составах для спичек. Соединения висмута и сурьмы используются в медицине: например, бинты для перевязки ожога, мазь и порошок от ожога содержат нитрат висмута. Висмут является последним устойчивым элементом периодической системы; все элементы с большим номером радиоактивны, т. е. их атомные ядра, испуская элементарные частицы, превращаются в более легкие ядра.

Сурьму можно обнаружить или посредством длительных процессов разделения, или с помощью выделения очень ядовитого сурьмянистого водорода.

Мы удовлетворимся простой, но не всегда явной пробой. Растворим исследуемый металл, например кусочек шрифтолитейного сплава, в концентрированной азотной кислоте. (Осторожно! Ядовитые пары - работать под тягой или на открытом воздухе!)

Растворение будет неполным, возникнет белый осадок, который состоит из оксида и гидроксида сурьмы. Сольем азотную кислоту и немного подогреем осадок (также под тягой или на открытом воздухе) с концентрированной соляной кислотой. Затем разбавим водой, в случае необходимости отфильтруем и добавим сероводородную воду. (Осторожно! Яд!) В результате образуется оранжево-желтый осадок сульфида сурьмы.

Для пробы на висмут также растворим металл в концентрированной азотной кислоте. (Осторожно! Ядовитые пары!) В этот раствор медленно вольем несколько миллилитров дистиллированной воды. Через некоторое время выделится белый осадок. Нитрат висмута реагирует с водой с образованием труднорастворимой так называемой основной соли:



При добавлении концентрированной азотной кислоты осадок растворится, но опять выпадет при новом разбавлении водой. После частичной нейтрализации разбавленным раствором едкого натра (Осторожно!) раствор нитрата висмута дает при взаимодействии с сероводородной водой коричневый осадок сульфида висмута.

При добавлении раствора йодида калия выпадает черный осадок йодида висмута, который вновь растворяется в избытке йодида калия.

Главные подгруппы VI, VII и VIII групп выпадают из нашего рассмотрения, так как они не содержат металлов. Металлы побочной подгруппы V группы не будем рассматривать, так как их весьма трудно достать.

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ

Металлы побочной подгруппы VI группы твердые, хрупкие; для них характерна очень высокая температура плавления; при взаимодействии с кислородом они образуют кислоты, соли которых называют хроматы, молибдаты и т. д.

Благодаря защитной пленке оксида хром чрезвычайно коррозионно стоек, поэтому его применяют для получения защитных и декоративных покрытий. Хром и молибден относятся к важнейшим компонентам сплавов и легированных сталей, которым они придают высокую коррозионную стойкость и механическую прочность. Молибден и вольфрам плавятся при 2600 и 3370 ±С соответственно; поэтому из них изготовляют нити накаливания и их держатели в лампах, а также сетки и аноды в электронных трубках. Наконец, уран нашел применение в качестве ядерного горючего в атомных реакторах.

Металлы этой подгруппы могут проявлять в соединениях самую различную валентность, но самые важные, конечно, соединения трех- и шестивалентных элементов.

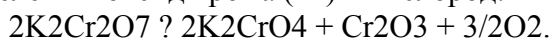
Цветные осадки с хромом

Почти все соединения хрома и их растворы интенсивно окрашены. Имея бесцветный раствор или белый осадок, мы можем с большой долей вероятности сделать вывод об отсутствии хрома. Соединения

шестивалентного хрома чаще всего окрашены в желтый или красный цвет, а для трехвалентного хрома характерны зеленоватые тона. Но хром склонен еще и к образованию комплексных соединений, а уж они окрашены в самые разные цвета. Запомним: все соединения хрома ядовиты.

Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ - самое, пожалуй, известное из соединений хрома и получить его всего легче. Красивый красно-желтый цвет свидетельствует о наличии шестивалентного хрома. Проведем с ним или с очень похожим на него бихроматом натрия несколько опытов. Сильно нагреем в пламени бунзеновской горелки на фарфоровом черепке (кусочке тигля) такое количество бихромата калия, которое поместится на кончике ножа. Соль не выделит кристаллизационной воды, а расплавится при температуре около 400 °С с образованием темной жидкости. Прогреем ее еще несколько минут на сильном пламени. После охлаждения на черепке образуется зеленый осадок.

Часть его растворим в воде (она приобретет желтый цвет), а другую часть оставим на черепке. Соль при нагревании разложилась, в результате образовался растворимый желтый хромат калия K_2CrO_4 , зеленый оксид хрома (III) и кислород:



Благодаря своей склонности к выделению кислорода бихромат калия является сильным окислителем. Его смеси с углем, сахаром или серой энергично воспламеняются при соприкосновении с пламенем горелки, но не дают взрыва; после сгорания образуется объемистый слой зеленой - благодаря присутствию оксида хрома (III) - золы. (Осторожно! Сжигать не более 3-5 г на фарфоровом черепке, иначе горячий расплав может начать разбрызгиваться. Держать расстояние и надеть защитные очки!) Соскребем золу, отмоем ее водой от хромата калия и высушим оставшийся оксид хрома. Приготовим смесь, состоящую из равных частей калийной селитры (нитрата калия) и кальцинированной соды, добавим ее к оксиду хрома в соотношении 1 : 3 и расплавим полученный состав на черепке или на магниевой палочке. Растворив остывший расплав в воде, получим желтый раствор, содержащий хромат натрия. Таким образом, расплавленная селитра окислила трехвалентный хром до шестивалентного. С помощью сплавления с содой и селитрой можно перевести все соединения хрома в хроматы.

Для следующего опыта растворим 3 г порошкообразного бихромата калия в 50 мл воды. К одной части раствора добавим немного карбоната калия (поташа). Он растворится с выделением CO_2 , а окраска раствора станет светло-желтой. Из бихромата калия образуется хромат. Если теперь по порциям добавить 50 %-ный раствор серной кислоты (Осторожно!), то снова появится красно-желтая окраска бихромата.

Нальем в пробирку 5 мл раствора бихромата калия, прокипятим с 3 мл концентрированной соляной кислоты под тягой или на открытом воздухе. Из раствора выделяется желто-зеленый ядовитый газообразный хлор, потому что хромат окислит HCl до хлора и воды. Сам хромат превратится в зеленый хлорид трехвалентного хрома. Его можно выделить выпариванием раствора, а потом, сплавив с содой и селитрой, перевести в хромат.

В другой пробирке осторожно добавим к бихромату калия (в количестве, уместяющемся на кончике ножа) 1-2 мл концентрированной серной кислоты. (Осторожно! Смесь может разбрызгиваться! Надеть защитные очки!) Смесь сильно нагреем, в результате выделится коричневато-желтый оксид шестивалентного хрома CrO_3 , который плохо растворяется в кислотах и хорошо в воде. Это ангидрид хромовой кислоты, однако иногда как раз его называют хромовой кислотой. Он является сильнейшим окислителем. Смесь его с серной кислотой (хромовая смесь) используется для обезжиривания, так как жиры и другие трудно устранимые загрязнения переводятся в растворимые соединения.

Внимание! Работать с хромовой смесью надо чрезвычайно осторожно! При разбрызгивании она может вызвать тяжелые ожоги! Поэтому в наших экспериментах откажемся от применения ее в качестве средства для очистки.

Наконец, рассмотрим реакции обнаружения шестивалентного хрома. Поместим в пробирку несколько капель раствора бихромата калия, разбавим его водой и проведем следующие реакции.

При добавлении раствора нитрата свинца (Осторожно! Яд!) выпадает желтый хромат свинца (хромовый желтый); при взаимодействии с раствором нитрата серебра образуется красно-коричневый осадок хромата серебра.

Добавим пероксид водорода (правильно хранившийся) и подкислим раствор серной кислотой. Раствор приобретет глубокий синий цвет благодаря образованию пероксида хрома. Пероксид при взбалтывании с некоторым количеством эфира (Осторожно! Опасность воспламенения!) перейдет в органический растворитель и окрасит его в голубой цвет.

Последняя реакция специфична для хрома и очень чувствительна. С ее помощью можно обнаружить хром в металлах и сплавах. Прежде всего необходимо растворить металл. Но, например, азотная кислота не разрушает хром, как мы можем легко убедиться, используя кусочки поврежденного хромового покрытия. При длительном кипячении с 30 %-ной серной кислотой (можно добавить соляную кислоту) хром и многие хромосодержащие стали частично растворяются. Полученный раствор содержит сульфат хрома (III). Чтобы можно было провести реакцию обнаружения, сначала нейтрализуем его едким натром. В осадок выпадет серо-зеленый гидроксид хрома (III), который растворится в избытке NaOH и образует зеленый хромит натрия. Профильтруем раствор и добавим 30 %-ный пероксид водорода (Осторожно! Яд!). При нагревании раствор окрасится в желтый цвет, так как хромит окислится до хромата. Подкисление приведет к появлению голубой окраски раствора. Окрашенное соединение можно экстрагировать, встряхивая с эфиром. Вместо описанного выше способа можно тонкие опилки металлической пробы сплавить с содой и селитрой, промыть и отфильтрованный раствор испытать пероксидом водорода и серной кислотой.

Наконец, проведем пробу с перлом. Следы соединения хрома дают с бурой яркую зеленую окраску.

Обнаружение молибдена и вольфрама

Из вольфрама, который имеет самую высокую среди металлов температуру плавления ($3370 \pm \text{C}$), изготавливают нити накаливания в электрических и радиолампах. Молибденовую проволоку используют для изготовления держателей нитей накаливания в электрических лампах. Сетки электронных ламп также состоят чаще всего из молибдена, а аноды - из молибдена или никеля. Мы можем использовать в качестве исследуемых образцов рассматриваемых металлов детали из нескольких испорченных ламп накаливания или радиоламп. Кроме того, молибден и вольфрам - важные компоненты высококачественных специальных сталей и сплавов.

Растворим кусочки вольфрамовой или молибденовой проволоки в азотной кислоте, к которой осторожно добавим концентрированный раствор пероксида водорода. (Осторожно! Жидкость может разбрызгиваться! Выделение ядовитых паров! Работать только под тягой или на открытом воздухе на некотором расстоянии!)

И вольфрам, и молибден окислятся, образуя оксиды шестивалентных металлов WO_3 и MoO_3 . Оксид вольфрама образует желтый осадок, а оксид молибдена частично растворится в избытке кислоты с появлением красной окраски.

В щелочном растворе эти оксиды переходят в соли молибденовой или вольфрамовой кислоты. Молибдаты и вольфраматы можно также получить непосредственно с помощью сплавления кусочков металла с содой и селитрой и промывания водой.

Для обнаружения вольфрама выпарим досуха несколько капель азотнокислого раствора на фарфоровом черепке (на открытом воздухе, находясь на надлежащем расстоянии!). К остатку добавим разбавленной соляной кислоты и снова высушим, выпарив раствор. Затем добавим несколько капель соляной кислоты и крохотный кусочек олова или крупинку хлорида олова (II) (подойдет также кусочек белой жести от старой консервной банки).

При наличии вольфрама появится голубая окраска. Эта реакция очень чувствительна, она позволяет обнаружить уже $0,0001$ мг вольфрама. С помощью этой реакции можно доказать, что даже такой чрезвычайно труднолетучий металл, как вольфрам, при длительном употреблении электрической лампочки немного испаряется. Для этого разобьем перегоревшую после долгой эксплуатации лампочку большой мощности. Растворим осевший на внутренней стороне колбы металл и проведем реакцию определения.

Для обнаружения молибдена сделаем следующие реакции. Несколько капель азотнокислого раствора исследуемого металла выпарим досуха. (Осторожно! Работать только под тягой или на открытом воздухе! Пары не вдыхать!) К остатку добавим по капле концентрированных растворов аммиака и пероксида водорода. (Осторожно!) Появится розовато-желтая или вишневая окраска.

А если остаток после выпаривания осторожно нагреть с несколькими каплями концентрированной серной кислоты, то в присутствии молибдена появится голубое окрашивание.

Внимание: при нагревании концентрированной серной кислоты обязательно повернуть отверстие пробирки в сторону от лица. Надеть защитные очки и держаться на нужном расстоянии! Пробирку рассматривать только после охлаждения!

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНОЙ ПОДГРУППЫ VII ГРУППЫ

Из металлов этой подгруппы мы рассмотрим только марганец. Рений, последний металл группы, очень редко встречается, а элемент под номером 43 (технеций) имеет только неустойчивый радиоактивный изотоп. В природе он не встречается, так как элемент, существовавший в ранний период

истории солнечной системы, давно разложился. Средствами ядерной физики этот элемент можно получить искусственно. Впервые такой процесс удалось провести в 1937 г., и первый синтезированный элемент назвали технецием.

Однако вернемся к марганцу. Хотя после железа это второй по распространенности в земной коре тяжелый металл, в чистом виде он не встречается. Главным потребителем марганца является металлургия - он компонент многих сплавов. Например сплав электрон и многие стали содержат по несколько процентов марганца.

Важнейшими соединениями марганца являются пиролюзит MnO_2 и перманганат калия $KMnO_4$. Мы уже познакомились с ними ранее и теперь перейдем к обнаружению марганца. Чтобы обнаружить этот металл в сплавах, необходимо провести сложное химическое разделение. Однако следующие реакции часто применяют для доказательства наличия марганца. Для опытов лучше всего использовать загрязненный марганец, получение которого описано на стр. 94, или пиролюзит из старой батарейки для карманного фонарика.

Растворим кусочек исследуемого марганца в разбавленной соляной кислоте, выпарим раствор на открытом воздухе или под тягой и сначала проверим остаток с помощью перла буры. При внесении в окислительную зону пламени бунзеновской горелки перл окрасится в фиолетовый цвет, который перейдет при охлаждении в красно-фиолетовый. Если перл станет черным, значит мы взяли слишком много марганца. Окраска полностью исчезнет, если еще раз нагреть перл, но уже в зеленом восстановительном конусе пламени бунзеновской горелки.

Благодаря своему окислительному действию пиролюзит применяется в производстве стекла для осветления мутных стекольных расплавов.

Специфическую реакцию марганца мы получим при сплавлении остатка выпаренного раствора с содой и селитрой. (Осторожно! Держаться на надлежащем расстоянии!) При этом образуется манганат калия K_2MnO_4 , который придаст расплаву зеленый цвет. Мы уже знаем, что хром при тех же условиях дает желтую окраску, благодаря образованию хромата натрия. На присутствие марганца укажет также красный цвет, который появляется при нагревании остатка с калийной селитрой и фосфорной кислотой. (Осторожно! Опасность ожога и разбрызгивания!)

ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ VIII ГРУППЫ

Кроме железа, кобальта и никеля к переходным металлам относятся шесть элементов платиновой группы. Ими мы заниматься не станем, поскольку их у нас нет. Вместо этого подробно займемся определением важнейших металлов подгруппы железа.

Железо-самый употребительный металл

О значении и применении железа здесь скажем только, что в мире его производится примерно в двадцать раз больше, чем всех остальных металлов, вместе взятых.

Рассмотрим сначала поведение металла в пламени. Если дунуть в стеклянную трубку, наполненную железными опилками, так, чтобы они влетели в несветящуюся часть пламени бунзеновской горелки, то опилки частично сгорят, и мы будем наблюдать безопасный дождь из искр. Точно так же могут воспламениться и очень тонкие токарные стружки. Лучше всего внести в цилиндр, наполненный кислородом, раскаленную стружку. Железо раскалится до белого каления и сгорит.

Чугун, получаемый в доменной печи, содержит около 10 % примесей, из них примерно 3 % составляет углерод, а остальные - кремний, марганец, сера и фосфор. Целью очистки стали является полное или частичное удаление этих примесей и придание металлу свойств, необходимых в различных отраслях потребления. При производстве инструментов особое место занимает закалка. На стр. 101 описано, как лучше всего изучить этот процесс, используя лезвия безопасной бритвы.

Закалывать можно только сорта стали с содержанием углерода 0,5-1,7 %, а также многие легированные стали. Процесс основан на сложных изменениях в структуре микроскопических кристаллитов, из которых состоит сталь.

Теперь перейдем к соединениям железа и его определению. Железо хорошо растворяется в умеренно разбавленных кислотах - соляной, азотной или серной. (Осторожно! Работать под тягой или на открытом воздухе!) При этом образуются зеленоватые соли железа (II). Селитра окисляет железо (особенно при нагревании) до трехвалентного состояния.

В небольшом химическом стакане растворим 2 г железных опилок в соляной кислоте, разбавленной двойным количеством воды. При этом выделяется водород и ядовитые, с неприятным запахом водородные соединения серы, фосфора и кремния, которые образуются из примесей железа. Зеленый раствор хлорида железа (II) профильтруем и используем для следующих реакции.

При взаимодействии с гидроксидом натрия образуется осадок гидроксида железа (II), который постепенно окисляется кислородом воздуха до красно-коричневого гидроксида железа (III).

Добавление сероводородной воды не вызовет осадка, но чёрный осадок сульфида железа выпадет при прибавлении сульфида аммония, который приготовим, пропустив сероводород через нашатырный спирт. (Осторожно обращаться с ядовитым сероводородом!)

При взаимодействии с комплексной солью гексациано-(III)ферратом калия (красной кровяной солью) образуется ярко-голубой осадок турнбулевой сини, который при больших концентрациях становится почти черным (реакция идентификации). Осторожно! Гексацианоферрат - яд, который можно использовать только в виде очень сильно разбавленных растворов!

При кипячении с концентрированной азотной кислотой (Осторожно! Работать под тягой или на открытом воздухе!) или с пероксидом водорода хлорид железа (II) окислится с образованием коричневого хлорида железа (III). Так как хлорид железа (III) может нам еще понадобиться, выпарим окисляющий раствор и поместим осадок в воду. Сохраним полученный разбавленный раствор.

С небольшими количествами раствора хлорида железа (III) проведем следующие реакции.

Гексациано-(III)феррат калия окрашивает раствор в коричневый цвет, если окисление прошло полностью; если окраски нет, значит в растворе еще есть ионы двухвалентного железа.

С помощью роданида калия $KSCN$ (тиоцианата калия) можно провести чувствительную реакцию обнаружения трехвалентного железа. Добавка одной капли раствора этой соли приводит к образованию роданида железа (III), обладающего интенсивной красной окраской. Благодаря этой реакции можно обнаружить миллионные доли грамма железа. Для того чтобы продемонстрировать чувствительность этой реакции, будем снова и снова разбавлять в десять раз пробу раствора хлорида железа (III) дистиллированной водой и проверим, при каком разбавлении окраска еще заметна.

Чтобы обнаружить железо в сплавах, зачистим до блеска напильником или наждаком место испытания, нанесем на него каплю соляной кислоты, и немного позже - каплю растворенного гексациано-(III)феррата калия. Если в сплаве есть железо, это проявится благодаря появлению турнбулевой сини. (При высокой концентрации железа окраска проявится только при разбавлении водой.)

На присутствие железа мы можем испытать любые пробы веществ (например, руду, золу, озоленные части растений). Для этого нагреем их с чистой соляной кислотой (без примесей железа) и добавим немного пероксида водорода для окисления железа до трехвалентного состояния. Профильтрованный раствор испытаем роданидом. При высоких концентрациях железа окраска будет темной, а если его только следы, раствор может быть от розового до желтого цвета.

При ржавлении железа на воздухе главным образом образуется красно-коричневый гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$. (Истинная структура ржавчины, конечно, сложнее.) Это вещество чрезвычайно плохо растворяется в воде. Только 105 л воды могли бы растворить несколько молекул! Прокипятим в течение длительного времени немного железных опилок в дистиллированной воде, затем сольем воду и добавим новой. Через несколько дней образуется отчетливая ржавчина. Несмотря на это, добавление роданида не даст никакой реакции, так как железо практически не переходит в раствор.

Наконец, проведем еще пробу соединений железа с перлом буры. В окислительном пламени бунзеновской горелки оно будет желтым или бесцветным, в восстановительном - бледно-зеленым.

Кобальт-компонент магнита

Кобальтовые руды зачастую очень похожи на медные, серебряные или оловянные. Свое название металл получил в средние века; оно произошло от норвежского слова *kobold* (злой дух). Из металлов подгруппы железа кобальт самый редкий; содержание его в земной коре составляет около тысячной доли процента. В чистом виде металл не применяют, но он является важнейшим компонентом сплавов и специальных сталей, прежде всего стали для постоянных магнитов. Стали для изготовления режущих инструментов также часто содержат кобальт. Гальванические кобальтовые покрытия мало применимы, потому что они вследствие поверхностного окисления приобретают тусклый красноватый цвет. Правда, они устойчивее по отношению к слабым кислотам, чем хромовые или никелевые, поэтому иногда кобальт используют для покрытия фруктовых ножей. При облучении нейтронами в атомном реакторе кобальт переходит в радиоактивный изотоп ^{60}Co . Это радиоактивное вещество обладает очень интенсивным гамма-излучением; период его полураспада 5,2 года. Радиоактивный кобальт применяется как источник гамма-лучей при лечении рака и в исследовательской работе.

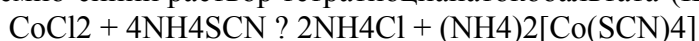
Реакции обнаружения лучше всего провести с небольшим количеством хлорида кобальта (II) $CoCl_2$, растворенным в воде. Мы уже указывали раньше на изменение цвета - от синего до красного - безводной и водосодержащей соли. Это свойство присуще и другим солям кобальта.

Проведем с разбавленным раствором несколько реакций. При добавлении гидроксида натрия NaOH в осадок выпадает голубой гидроксид кобальта (II); если нагреть пробирку, он перейдет в устойчивую форму с розовой окраской. При стоянии на воздухе постепенно образуется коричневатый гидроксид кобальта (III). Простые соли трехвалентного кобальта в основном нестойки в растворе.

Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ даст черный осадок сульфида кобальта, который не растворяется в разбавленных кислотах.

В небольшом объеме воды растворим нитрит калия KNO_2 в количестве, уместяющемся на кончике ножа. (Осторожно! Яд!) и вдвое больше хлорида калия. Введем в раствор несколько капель уксусной кислоты (уксусной эссенции) и исследуемого раствора. При слабом нагревании выпадет желтый осадок комплексного соединения гексанитрокобальтата-(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Это важнейшая реакция определения!

Растворим в небольшой пробе сильно разбавленного раствора хлорида кобальта несколько кристалликов твердого роданида аммония NH_4SCN . Можно также провести эту реакцию (тоже в небольших количествах) с роданидом калия и несколькими каплями гидроксида аммония. Образуется темно-синий раствор тетратиоцианатокобальтата-(II) аммония:



Очень характерна реакция с перлом буры. Следы кобальта и в окислительном и в восстановительном пламени окрашивают перл в темно-синий цвет. Кобальт придает стекломассе синюю окраску, поэтому его используют для изготовления синих декоративных стекол. Мы можем пронаблюдать этот эффект, расплавив в тигельной печи несколько осколков легкоплавкого стекла (осколков изогнутой трубки) с добавкой небольшого количества хлорида кобальта.

Никель удовлетворяет самым строгим требованиям

Никель наряду с хромом является важнейшим компонентом многих сплавов. Он придает сталям высокую химическую стойкость и механическую прочность. Так, известная нержавеющая сталь V2A содержит в среднем 18 % хрома и 8 % никеля и поэтому называется часто сталь 18/8 (В СССР аналогичная сталь маркируется X18H10T.- Прим. перев.). Для производства химической аппаратуры, сопел самолетов, космических ракет и спутников требуются сплавы, которые устойчивы при температурах выше $1000 \pm \text{C}$, то есть не разрушаются кислородом и горючими газами и обладают при этом прочностью лучших сталей. Этим условиям удовлетворяют сплавы с высоким содержанием никеля. Назовем здесь группу таких хромо-никелевых сплавов: монель-металл, который содержит никель медь и небольшие количества других металлов; никелин; константан; инвар; платиний и др.

Чистый никель применяют для получения гальванических покрытий. Из чистого металла или сплавов с высоким содержанием никеля изготавливают электроды радиоламп. Воспользуемся для опытов никелевым анодом старой радиолампы.

Растворим кусочек металла в азотной кислоте - в крайнем случае осторожно нагреем. (Осторожно! Ядовитые пары! Работать под тягой или на открытом воздухе.) Раствор окрасится в зеленый цвет благодаря образованию нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. После полного или частичного растворения металла разбавим раствор водой и осторожно нейтрализуем разбавленным раствором гидроксида натрия.

Если к отобранной пробе будем и далее добавлять раствор гидроксида натрия, то выпадет зеленый осадок гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Похожие осадки, правда, дают также медь и двухвалентное железо. Чтобы различить эти металлы, добавим к смеси немного бромной воды или кашицу хлорной извести. (Осторожно! Яд!) Из названных металлов только никель дает черный или коричнево-черный осадок, свидетельствующий о получении диоксида никеля NiO_2 .

Специфической реакцией обнаружения никеля служит взаимодействие с органическим реагентом диметилглиоксимом $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. В нескольких миллилитрах спирта приготовим раствор этого реактива (взятого на кончике ножа) и добавим несколько миллилитров концентрированного раствора аммиака. Будем хранить реагент в плотно закрытом сосуде (лучше всего с притертой пробкой). Нейтральный сильно разбавленный раствор соли никеля при добавлении нескольких капель реактива даст ярко-красный осадок. Некоторые другие металлы, например железо, в этом случае дают коричневатые осадки. Можно таким образом проанализировать и металлические предметы. Для этого подержим в несветящемся пламени бунзеновской горелки часть предмета, благодаря чему металл окислится и затем смочим это место реактивом. В присутствии никеля образуется розовое пятно.

Если нагреть в окислительном пламени перл буры со следами никелевой соли и затем охладить, то он окрасится в красно-коричневый цвет. Восстановленный перл бесцветен или окрашен в серый цвет из-за присутствия тонкодисперсного никеля.

АНАЛИТИКА - ПРОБНЫЙ КАМЕНЬ ДЛЯ ЮНОГО ХИМИКА

По поводу изученных реакций обнаружения металлов и их соединений необходимо сделать несколько общих замечаний. Мы познакомились прежде всего с характерными реакциями, которые служат для обнаружения металлов, то есть вникли в чрезвычайно важную область аналитической химии, главной задачей которой является определение состава любых соединений или смесей.

Различают качественный и количественный анализ, в зависимости от того, требуется ли только обнаружить элемент или его соединение или же нужно определить его количественное содержание. Описанные ранее реакции служат для качественного определения металлов, которые присутствуют в растворах их солей чаще всего в виде катионов. Речь пока шла об обнаружении катионов, хотя, как мы видели, многие металлы склонны к образованию анионов. С некоторыми важными методами определения анионов (например, сульфат-, нитрат- или хлорид-ионов) мы познакомимся позже, анализируя удобрения, а качественное определение органических веществ проведем в начале главы 4 ("Химия углерода").

Нельзя недооценивать значение аналитической химии. Аналитические задачи постоянно решаются и на промышленных предприятиях. Это прежде всего постоянный контроль сырья по чистоте, контроль состава промежуточных и конечных продуктов. Систематическое изучение аналитической химии полезно и юным химикам, которые знакомятся со свойствами веществ и приемами химической практики. Аналитические работы требуют аккуратности и тщательности при проведении эксперимента. Аналитика по праву занимает большой объем в учебных программах студентов-химиков. Мы хотим посоветовать нашим читателям исследовать на наличие описанных металлов как можно больше различных проб - металлов, солей, смесей известного и неизвестного состава. Только таким образом лучше всего можно приобрести тонкое чутье, которое необходимо химику-аналитику. С самого начала давайте работать по возможности с небольшими количествами исследуемых веществ. Это не только поможет сэкономить реактивы, но и будет соответствовать положению вещей в практике, где зачастую в распоряжении имеются только незначительные количества веществ.

Разумеется, каждого может постигнуть разочарование. Мы указывали уже, что посторонние вещества зачастую мешают проведению отдельных аналитических реакций. Поэтому, даже при безупречном проведении качественного анализа чаще всего не обойтись без химического разделения.

Анализ начинается с так называемых предварительных проб, к которым относятся реакции с перлом буры, окрашивание пламени, сплавление с содой и др. Наконец, вещество растворяют и, добавляя осадители, отфильтровывая и вновь осажая вещества из фильтрата, разделяют его на шесть аналитических групп.

1 группа. Разбавленной соляной кислотой осаждаем хлориды ртути, серебра и свинца (последний неустойчив). Осадки отфильтровываем и исследуем на данные металлы.

2 группа. В фильтрат (после первого осаждения) добавляем сероводородную воду (Осторожно! Яд! Работать под тягой или на открытом воздухе!) - в осадок выпадают сульфиды свинца, меди, ртути, олова, мышьяка, сурьмы, висмута и кадмия. Осадок отфильтруем и исследуем вызывающие сомнение элементы. Для этого необходимо провести дальнейшее разделение.

3 группа. Фильтрат (после второго осаждения) прокипятим под тягой, чтобы удалить избыток сероводорода (Осторожно! Не вдыхать сероводород!); далее прокипятим раствор с азотной кислотой, чтобы окислить ионы двухвалентного железа до трехвалентных, и обильно добавим нашатырный спирт и раствор хлорида аммония. Железо, хром и алюминий выпадут в осадок в виде гидроксидов, и их можно определить с помощью описанных реакций.

4 группа. При добавлении бесцветного сульфида аммония из фильтрата (после третьего осаждения) выпадут в осадок сульфиды цинка, кобальта, никеля и марганца

5 группа. Фильтрат (после четвертого осаждения) подкислим, удалим избыток сероводорода кипячением под тягой, добавим твердый карбонат аммония и снова прокипятим. Таким образом мы отделим карбонаты щелочноземельных металлов: кальция, стронция и бария.

6 группа. Фильтрат (после пятого осаждения) содержит еще щелочные металлы натрия и калия, а также щелочноземельный металл магний в форме хлоридов, сульфатов и нитратов.

Начинающим исследователям очень полезно подвергнуть такому разделению несколько проб. Подробности и возможные осложнения описаны в учебниках по аналитической химии. Но там описание хода разделения дано только для важнейших металлов. О редких элементах придется справляться в специальных изданиях.

В заключение хотим напомнить, что в аналитической химии большое значение имеет опыт, и там, где новичок не сможет узнать осадок или окраску, нередко искусственный аналитик "почувствует" результат.

ПОЛУЧИМ МЕТАЛЛЫ

В промышленности получение металлов начинается с добычи руды. Наибольшее значение имеют сульфидные и оксидные руды, такие как магнетит Fe_3O_4 , пирит FeS_2 , медный колчедан CuFeS_2 , свинцовый блеск PbS . Применяются также карбонаты, сульфаты, хлориды и другие соли. Большинство руд, однако, не является чистыми соединениями одного металла, а смешаны с горными породами или другими соединениями. Обогащение руд состоит в том, что сырые руды переводятся в состояние, пригодное для металлургической обработки. В простых случаях достаточно механической сортировки. Сульфидные руды необходимо с помощью обжига переводить в оксиды. Особенно трудно обогащать так называемые бедные руды, в которых нужного элемента совсем мало.

Например, доля меди в медистых сланцах Мансфельда составляет не более 3 %, а никелевые и оловянные руды саксонских Рудных гор содержат только незначительные количества металла. Поэтому меднолитейный завод в Мансфельде или металлургический завод по производству никеля в г. Эгидине оснащены сложными обогатительными установками.

Из оксидов чистые металлы получают путем восстановления углеродом или другими средствами. Доменный процесс является примером этого метода.

Легкие металлы, такие как алюминий и магний, получают, разлагая соли, чаще всего хлориды, электрическим током. Таким образом производят алюминий, магний и щелочные металлы. Титан и цирконий получают также электролизом или восстановлением соединений металла с помощью магния или натрия.

Получив неочищенный сырой металл, необходимо его очистить, потому что примеси оказывают существенное влияние на их механические свойства и коррозионную стойкость. Так, фосфор, придающий стали хрупкость, удаляют в томасовском процессе, а углерод частично окисляют, продувая через сталь воздух или кислород. Медь и свинец очищают с помощью электролитического рафинирования, удаляя примеси, причем в качестве побочного продукта получают ценное серебро.

Современная техника все чаще требует применения чистых металлов и металлов в монокристаллической форме. В промышленном масштабе уже производится алюминий с содержанием в среднем 99,999 %. В то время как обычно металлы состоят из маленьких кристалликов (поликристаллическое строение), из расплава при точном соблюдении условий затвердевания можно получить единые большие кристаллы (монокристаллы). Они обладают характерными и несколько лучшими механическими и другими свойствами. Из монокристаллического металла уже изготовлены, например, опытные образцы лопастей турбин. В Дрездене и Фрайберге ученые постоянно работают над дальнейшим развитием методов получения металлов высокой чистоты и определенной структуры.

Естественно, мы сможем провести только некоторые простые опыты, которые дают нам представление о принципах металлургии.

ПРОМЫВКА И ОБЖИГ РУД

Начнем с некоторых опытов по подготовке руды. Так как у нас вряд ли найдется руда, искусственно приготовим обедненную руду. Добавляя раствор соды в раствор сульфата меди, осадим карбонат меди или, например, смешаем раствор нитрата свинца с сероводородом. (Лучше непосредственно ввести газообразный сероводород в раствор. Осторожно! Соли свинца ядовиты; ядовитый сероводород вводить только под тягой или на открытом воздухе!) Полученный карбонат меди или сульфид свинца отфильтруем или отделим с помощью отстаивания и декантации. Высушенный осадок смешаем с тонкодисперсными примесями, например мелким песком (кизельгуром), известью (отмученным мелом) и порошком каменного угля. Лучше всего приготовить много различных смесей в небольших количествах.

Обогащение руды

Поместим эти смеси в пробирки, зальем водой и добавим немного смазочного масла. Затем сильно взболтаем. При этом образуется эмульсия из мелких капелек масла в воде, которая, однако, сразу после взбалтывания опять разделится на два слоя: верхний - масляный и нижний - водный. В большинстве случаев чистая "руда" соберется в верхнем слое масла, а "примеси" окажутся на дне. Казалось бы, соединения металлов тяжелее, значит, следовало ожидать обратного результата. Но дело в том, что частички руды смачиваются маслом, а известь, песок и т.д. - не смачиваются. Этот эффект усиливается, если добавить пенообразующие вещества, которые обеспечивают более тесный контакт между рудой, водой и маслом. В другую пробирку со смесью добавим немного стирального порошка или мыла и также будем наблюдать разделение.

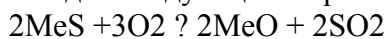
Подобным образом обогащают в технике медные, свинцовые, молибденовые и урановые руды. Для этого руды необходимо тонко размолоть, смешать с водой, маслом и поверхностно-активными

веществами и пропустить через эту смесь интенсивный поток воды или воздуха. Верхний слой отделяется, он содержит обогащенную руду. Этот способ называется флотационное обогащение или просто флотация.

Обжиг руды

Для обжига сульфидной руды используем сульфид цинка или свинца, имеющиеся в продаже. Поместим грубый порошок сульфидной руды (половину чайной ложки) в середину тугоплавкой стеклянной трубки длиной около 25 см. Один конец трубки закроем тампоном из стеклянной ваты и пробкой, которую обернем алюминиевой фольгой для защиты от высокой температуры. В отверстие в пробке вставим согнутую стеклянную трубку и соединим ее с промывной склянкой, в которой находится раствор красителя фуксина или простая вода. Во время опыта над сульфидом необходимо пропускать воздух. Для этой цели либо используем водоструйный насос, либо будем нагнетать воздух с противоположной стороны стеклянной трубки с помощью воздушного насоса, фена или работающего как воздуходувка пылесоса. Однако поток воздуха не должен быть слишком сильным. В случае необходимости будем таким образом регулировать его с помощью Т-образной трубки со шлангом или крана, чтобы в промывной склянке постоянно, с большой частотой образовывались пузырьки.

Будем нагревать сульфид до красного каления в тугоплавкой трубке с помощью сильной бунзеновской горелки (со щелевой насадкой) и пропускать над ним поток воздуха в течение 10-15 минут. При этом сульфид превратится в оксид. При нагревании сульфида цинка мы заметим знакомую желтую (а после охлаждения - белую) окраску оксида цинка. Одновременно обесцветится раствор фуксина, и распространится резкий запах оксида серы (IV) - сернистого газа. Общее уравнение процесса выглядит следующим образом:



Процесс обжига тяжелых металлов экзотермичен, то есть идет с выделением тепла. Поэтому после начала реакции можно прекратить или ограничить подвод тепла. В техническом процессе температура поддерживается самопроизвольно.

ВЫПЛАВКА МЕДИ И СВИНЦА В ЛАБОРАТОРНОМ ТИГЛЕ

Самым простым и дешевым восстановителем оксидных руд является углерод. Раньше для металлургической переработки оксидов применяли древесный уголь, а теперь - кокс. Углерод может восстановить оксиды многих металлов, но для проведения реакции чаще всего требуется высокая температура. Для получения меди и свинца необходима температура яркого красного каления. Чтобы можно было нагреть до нужного состояния маленький фарфоровый тигель вместимостью 10 мл, построим простую тигельную печь. В нескольких старых кусках шмота с помощью острого зубила и маленького молотка необходимо выдолбить углубление таким образом, чтобы при сборке кусков получилось грушевидное отверстие, в глубине которого подвесим тигель на треугольнике из проволоки. Верхний выход закроем небольшим перевернутым цветочным горшком с отверстием в дне. Смысл этого приспособления состоит в том, чтобы сосредоточить тепло только в тигельном пространстве и уменьшить его потери, возникающие из-за охлаждения потоками воздуха или излучения. На всякий случай обмотаем цветочный горшок стальной проволокой, чтобы черепки не развалились, если горшок лопнет.

Установку укрепим на треножнике и будем нагревать снизу сильным несветящимся пламенем бунзеновской горелки. При наличии стеклодувной горелки нужная температура, конечно, достигается быстрее.

Восстановление оксида меди

Высушим около 10 г оксида меди (II) CuO при умеренном нагревании открытого тигля или фарфоровой чашки при температуре более 100 $^{\circ}\text{C}$. Разотрем оксид пестиком и смешаем с 1 г тонкодисперсного древесного угля (с куска угля можно соскоблить порошок ножом).

Смесь поместим в маленький фарфоровый тигель, который неплотно закроем крышкой, чтобы образующийся углекислый газ мог улетучиваться. Будем сильно нагревать смесь в нашей печи, пока не начнется реакция. После этого охладим тигель и зальем его содержимое водой. Если взмутить суспензию, то легкие частицы древесного угля отделятся от более тяжелых красноватых шариков меди. Можно попытаться сплавить шарики в плотно закрытом тигле при наивысшей температуре в печи. Заодно проверим, достижима ли в печи температура более $1000 \pm \text{C}$.

Свинец из свинцового глета

В качестве исходного вещества используем оксид свинца (II), иначе называемый свинцовым глетом. Этот тяжелый желтый порошок применяют для изготовления пластырей и замазки, поэтому его можно приобрести в аптеке или в хозяйственном магазине. Высушим 15 г оксида свинца, как было описано

выше, и смешаем с 1 г порошкообразного древесного угля. Заполним смесь тигель, положим сверху кусочки угля и неплотно закроем крышкой. Сильно нагреем смесь в печи, через 10 минут после начала опыта перемешаем ее угольным стержнем и продолжим нагревание еще в течение 10 минут. Затем откроем печь, тигельными щипцами возьмем горячий тигель и выльем расплавленный свинец.

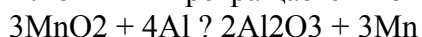
МЕТАЛЛ ИЗ ПИРОЛЮЗИТА

Металлические оксиды можно разложить при взаимодействии с более активными металлами, которые вытесняют менее активные из соединений с кислородом. В качестве восстановителей особенно часто применяют алюминий, магний и натрий. Реакция с магнием протекает очень бурно, и в результате образуются сильно загрязненные продукты, поэтому мы применим безвредный алюминий. Но и при выполнении следующих опытов следует точно соблюдать количественные соотношения веществ и правила техники безопасности!

Получим марганец

Смешаем 6 г оксида марганца (пиролюзита) MnO_2 и 2 г алюминиевых опилок или очень тонкой стружки. Смесь положим на большой фарфоровый или глиняный черепок, помещенный на огнеупорной подставке. Для воспламенения насыплем на смесь небольшое количество (!) магниевых порошка и воткнем кусок магниевой ленты, которую осторожно подожжем. Чтобы можно было держаться на надлежащем расстоянии, укрепим бунзеновскую горелку на палке длиной около 1 м. Смесь также можно поджечь непосредственно бунзеновской горелкой, если направить на нее несветящееся пламя. Реакция протекает с яркой вспышкой. После охлаждения мы обнаружим темный комочек сплавленного марганца (содержание марганца 95- 98 %). Металл очень хрупок, его можно раздробить в порошок молотком - только делать это надо на стальной подставке. Свежие сколы на металле серебристо-белые, но на воздухе они быстро темнеют вследствие образования тонких пленок цветов побежалости.

Алюминий превращается в оксид алюминия по следующему уравнению:



При проведении опыта следует надеть защитные очки, так как в ходе реакций могут вылетать очень горячие искры. Вблизи не должно быть никаких легковоспламеняющихся предметов и веществ.

Если вас постигла неудача (воспламенения не произошло) ни в коем случае нельзя пытаться сразу близко рассматривать смесь. Подождите по меньшей мере 5 минут, так как нередко может последовать неожиданное "позднее зажигание".

Восстановление оксидов металлов металлическим алюминием называют алюмотермией. Аналогично можно восстановить оксиды никеля и хрома. Чтобы выход металла при алюмотермическом методе был выше, вместо порошка используют алюминиевую крупку; она не только реагирует не так бурно, но и воспламеняется труднее.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА

В одном из первых опытов мы разлагали воду на элементы с помощью электрического тока. Таким же образом можно разлагать соединения металлов, если пропускать через расплав соли постоянный ток. Расплавленные соли часто обладают значительной электропроводностью. Положительно заряженные ионы металлов выделяются в электрическом поле на отрицательном электроде (катоде), а анионы - на положительном электроде (аноде). Так можно получить очень активные металлы, но при этом они не должны реагировать с воздухом или материалом электрода.

Магний из карналлита

Английский химик Дэви в 1809 г. впервые получил натрий и калий путем электролиза расплава их соединений. Мы попытаемся получить таким же образом немного металлического магния.

Прежде всего для электролиза понадобится сильный источник постоянного тока. Можно воспользоваться аккумулятором с напряжением 12 В, причем не обязательно новым, так как опыт лучше всего удастся при высокой силе тока, которая легко может привести к короткому замыканию и при этом испортить батарею. Также пригоден отслуживший автомобильный аккумулятор, который надо зарядить.

В качестве электролита для получения магния используем карналлит, смешанный хлорид калия - магния состава $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, который встречается, например, в отбросных солях Штасфурта. Безводная соль пригодна для электролитического получения магния благодаря относительно низкой точке плавления. Правда, чаще всего электролиты готовят искусственно, извлекая из различных магниевых минералов сначала оксид магния MgO , и затем получают из него хлорид магния $MgCl_2$. Эту соль сплавляют с хлоридом калия и другими солевыми добавками.

В фарфоровой чашке при постоянном перемешивании и нагревании в минимальном количестве воды растворим 15 г кристаллического хлорида магния (горькой соли), 5 г хлорида калия и 2 г хлорида

аммония; продолжая перемешивать, выпарим раствор досуха, нагреем остаток при температуре $300 \pm C$, чтобы удалить из соли воду. После охлаждения разотрем соль в порошок и поместим в маленький фарфоровый тигель, который будет служить электролизной ячейкой. В качестве электродов используем угольный стержень и расплющенный гвоздь или, лучше, тонкую стальную полоску шириной примерно 10 мм. Чтобы избежать соединения магния и хлора, надо поставить между электродами разделительную стенку из асбестового картона; в нижней части ее гвоздем сделаем много маленьких отверстий. Картон перед опытом надо многократно нагреть над пламенем, чтобы удалить органические примеси.

После сборки ячейки подсоединим угольный стержень к положительному полюсу батареи, а стальной электрод - к отрицательному. Между батареей и ячейкой подключим в качестве сопротивления стальную проволоку длиной 2 м и диаметром 0,5 мм. Цепь будет разомкнута до тех пор, пока ее не подсоединят к клеммам аккумулятора.

Тигель надо нагревать самым сильным пламенем бунзеновской или стеклодувной горелки до тех пор, пока содержимое не расплавится. При этом будем перемешивать смесь стальным гвоздем или вязальной спицей. После этого уменьшим пламя и замкнем электроцепь. Через 20-30 минут прекратим опыт, выльем расплав из тигля, охладим и раздробим ножом. Мы обнаружим, особенно в околокатодном пространстве, шарики магния. Соберем их, погрузим на короткое время на фарфоровой или пластмассовой ложке в сильную соляную кислоту и бросим их тотчас в метиловый или в чистый этиловый спирт. На металле появится серебристый блеск, который, однако, на воздухе быстро тускнеет.

ЖЕЛЕЗО И НИКЕЛЬ В НЕОБЫЧНОЙ ФОРМЕ

Металлы можно получать также, нагревая легкоразлагаемые соединения. Так, большинство солей благородных металлов при нагревании распадаются на компоненты. Таким же образом можно получить неблагородные металлы в виде очень тонкого порошка, который чрезвычайно химически активен. Это мы можем изучить прежде всего на примере железа.

Получим железную пыль

В 10 мл воды растворим около 3 г лимонной кислоты и добавим половину чайной ложки тонкого порошка железа или очень мелких опилок. Будем нагревать содержимое пробирки до тех пор, пока железо не растворится. По мере надобности необходимо добавлять воду. Затем нагреем до полного испарения воды, закроем пробирку тампоном из стеклянной ваты и продолжим интенсивный нагрев до тех пор, пока пробирка не покроется темным налетом. Удалим ватный тампон, и проволокой выгребем образовавшиеся крошки тонкодисперсного железа на огнеупорную подложку. Часто они начинают сами раскаляться на воздухе. Железо, полученное термическим разложением лимоннокислого железа, способно к самовоспламенению (пирофорное железо), что может привести к пожару.

Никель по тому же рецепту

Никель также можно получить в виде тонкого порошка, разлагая соли органических кислот. Но так как никель плохо растворяется в органических кислотах, получим метанат (или формиат) никеля, то есть никелевую соль метановой (или муравьиной) кислоты, следующим образом.

Из раствора сульфата никеля осадим, добавляя соду, карбонат никеля, который при взаимодействии с водой (гидролиз) частично переходит в гидроксид никеля. Осадок быстро отфильтруем и растворим при нагревании в 30-50%-ной метановой кислоте. При этом удаляется угольная кислота, и образуется метанат никеля $Ni(HCOO)_2$, который выкристаллизовывается при увеличении концентрации раствора. (Осторожно! Метановая кислота едкая, а летучие пары ядовиты. Опыт проводить под тягой или на открытом воздухе!)

Кроме этого, можно приготовить соль с помощью реакции двойного обмена. Растворим 5 г сульфата никеля в воде и добавим раствор 4 г метаната (формиата) натрия. Соли взаимодействуют по схеме:



При увеличении концентрации раствора сначала выделяется метанат никеля; легкорастворимый сульфат натрия останется в маточном растворе.

Прокаливая соль в пробирке, получим легкие крошки порошка никеля. Благодаря своей большой поверхности тонкодисперсные металлы химически очень активны. Например, порошок никеля является незаменимым катализатором при присоединении водорода (гидрирование) органическими молекулами. Эта реакция описана на стр. 263 применительно к отверждению жиров. Пероксид водорода (как мы можем легко проверить) каталитически разлагается тонкодисперсными металлами.

В технике металлы часто получают в виде порошков (порошковая металлургия).

ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОВ

Окружающие нас металлические предметы редко состоят из чистых металлов. Только алюминиевые кастрюли или медная проволока содержат около 99 % чистого элемента. В большинстве же других

случаев мы имеем дело со сплавами (смесями многих, металлов), к которым иногда добавлены и неметаллы. Так, различные виды железа и стали содержат наряду с металлическими добавками незначительные количества углерода, которые оказывают решающее влияние на механическое и термическое поведение сплавов.

Общий рецепт для получения сплава: сначала расплавляют компонент с наивысшей точкой плавления и добавляют затем остальные компоненты. По этой простой схеме можно получить несколько сплавов.

Сплавы свинца

Сначала сплавим свинец с оловом и получим сплав, примерно соответствующий составу припоя.

Поместим в тигель несколько граммов свинца и расплавим его. Затем добавим олово и хорошо перемешаем расплав железной проволокой. Возьмем тигель щипцами и поставим его в цветочный горшок, на одну треть наполненный сухим песком. Термометр, опущенный в тигель, покажет температуру 300-360 °С. Во время охлаждения каждые полминуты будем отмечать температуру и заносить ее в подготовленную заранее таблицу, где в левом столбце отмечается время, а в правом - температура. После полного затвердевания еще несколько минут проследим за ходом охлаждения и затем прекратим опыт.

Тот, кто хочет получить полное представление о термическом поведении сплава, должен начать опыты с чистого свинца и затем перейти к добавлению сначала небольших, а затем все увеличивающихся, точно взвешенных количеств олова. Таким образом можно снова использовать предыдущие сплавы.

Найденную взаимосвязь представим графически. На листе миллиметровой бумаги отложим на оси абсцисс (горизонтально) время, а на оси ординат (вертикально) - температуру. На рисунке вверху приведена полученная таким образом кривая. Чистый свинец равномерно охлаждается до $327 \pm 0,1$ °С. Затем появляется площадка, так как металл застывает, высвобождая то тепло, которое было поглощено при плавлении. После полного застывания опять наблюдается равномерное остывание, которому соответствует на графике почти прямая линия.

При увеличении содержания олова сплавы затвердевают при все более низкой температуре. Начало затвердевания выражается в более или менее отчетливом перегибе кривой охлаждения. Только при $183,3 \pm 0,1$ °С опять наблюдается (независимо от состава сплава) область постоянной температуры. После этого расплав полностью затвердевает и равномерно охлаждается.

Объяснить это своеобразное поведение сплавов можно следующим образом. Из богатого свинцом сплава выделяется сначала чистый свинец (область от первого изгиба до площадки). Так продолжается до тех пор, пока еще жидкий сплав не достигнет состава, который обладает самой низкой точкой плавления. Этот сплав, называемый эвтектическим, выделяется в виде единого целого и является причиной появления площадки при $183 \pm 0,1$ °С. Его состав: 73,9% (ат.) олова и 26,1% (ат.) свинца, то есть 16,2 г олова приходится на 10 г свинца. Если мы сразу приготовим сплав этого состава, то он затвердеет при $183 \pm 0,1$ °С, а на кривой охлаждения не будет точек перегиба. В сплавах с более высоким содержанием олова выделяется сначала олово, а затем опять - эвтектический состав. Из множества кривых охлаждения получают полную термическую диаграмму состояния (смотри рисунок), которая характеризует важнейшие свойства сплавов. Она может быть существенно усложнена, например иметь несколько эвтектических точек.

Наши сплавы можно использовать в качестве припоя. Для этой цели лучше всего подходят сплавы с содержанием свинца 50-70 % (масс).

По следующим рецептам можно получить легкоплавкие сплавы.

Сплав Ньютона: 31 массовая часть свинца, 19 частей олова и 50 частей висмута. Температура плавления $95 \pm 0,1$ °С.

Сплав Вуда: 25 частей свинца, 12,5 частей олова, 50 частей висмута и 12,5 частей кадмия (кадмий лучше всего получить в гальванической мастерской). Температура плавления $60 \pm 0,1$ °С.

Ложка из такого сплава расплавится, если ею помешать горячий кофе. Раньше это демонстрировали в качестве шуточного опыта. Перемешанный таким образом напиток ядовит из-за солей свинца и висмута!

В нашей маленькой печи мы можем получить немного латуни. Для этого расплавим медь с помощью бунзеновской или, лучше, стеклодувной горелки и затем добавим кусочки цинка; можно и сразу поместить кусочки обоих металлов в тигель. Латунь 60 содержит, например, 60 весовых частей меди и 40 весовых частей цинка (В СССР так называемые двойные латуни тоже маркируются по содержанию

меди. Марка Л80, например, означает, что в латуни содержится 79- 81 % меди, а остальное - цинк. - Прим. перев.).

Для литья цинка под давлением применяют сплав, содержащий около 94% цинка, 4% алюминия и 2% меди.

Закалка стали

Самое большое значение среди всех сплавов имеют стали различных составов. Простые конструкционные стали состоят из железа относительно высокой чистоты с небольшими (0,07-0,5%) добавками углерода, а легированные стали получают, добавляя к железу кремний, медь, марганец, никель, хром, вольфрам, ванадий и молибден.

Мы удовлетворимся некоторыми простыми опытами. Для экспериментов по закалке возьмем отслужившие лезвия безопасной бритвы. Применим не только простые стальные лезвия, но и лезвия из нержавеющей легированной стали, такие как "Polsilver" или "Chroma" (Можно воспользоваться лезвием "Ленинград". - Прим. перев.). Лезвия изготовлены из очень мягкого материала, ими нельзя, например, поцарапать стекло. Если взять лезвие пинцетом или щипцами и подержать в несветящемся пламени бунзеновской горелки, то поверхность его станет сначала желтой, затем голубой и наконец серой. Это в результате нагревания появились цвета побежалости в тонких пленках железной окалины Fe_3O_4 . Если светло-красное раскаленное лезвие быстро погрузить в холодную воду, то слой, образовавшийся в окислительной атмосфере, отделится в виде блесков. Сталь станет хрупкой и легко сломается при сгибании. Но зато повысится ее твердость, так что можно будет без труда поцарапать стекло. Чтобы избавиться от хрупкости, сохранив большую твердость, после быстрого охлаждения сталь "отпускают", короткое время нагревая ее при температуре $220-700 \pm C$ в зависимости от качества и целей применения.

Если на закрытой плитке или на масляной бане (Осторожно!) нагреть лезвия до $230-330 \pm C$, мы опять увидим сначала желтый, затем коричневый, красный, голубой и, наконец, серый цвета побежалости. Часто граммофонные иглы и лезвия безопасных бритв обрабатывают "отпуском" до желтого цвета при $230 \pm C$, часовые стрелки - до светло-голубого при $310 \pm C$, пилы и ножи

- до василькового при $295 \pm C$.

Исключительные механические свойства при отличной коррозионной стойкости имеют высоколегированные, и потому дорогие, хромоникелевые стали. Самую распространенную из них мы уже упоминали на стр. 87 как сталь 18/8. Входящий в ее состав хром, образуя пассивирующую поверхностную пленку (подробнее см. в разделе "Небольшой курс электрохимии металлов"), сильно повышает коррозионную стойкость, а добавка никеля улучшает механические свойства,

В нескольких опытах убедимся прежде всего в том, что пробы из нержавеющей стали (нержавеющие лезвия, сломанные ножи) почти не разрушаются сильной азотной или серной кислотой. Однако соляная кислота, вследствие частичного разрушения защитного слоя, подвергает сталь сквозной коррозии. Чтобы перевести в раствор небольшое количество металла, обработаем в пробирке стальную пробу царской водкой. (Царская водка состоит из 3 объемных частей концентрированной соляной и 1 части концентрированной азотной кислоты. Внимание! Смесь очень агрессивна, пары ядовиты!). Затем осторожно разбавим раствор водой примерно в пятикратном размере, нейтрализуем, постепенно добавляя раствор соды, и проведем описанные выше реакции обнаружения хрома, никеля и молибдена. Часто нержавеющие стали содержат около 2 % молибдена - это дополнительно увеличивает твердость изготовленных из них инструментов.

Мы предоставляем самому читателю подвергнуть коррозионным испытаниям железные или стальные пробы различного происхождения и обработки. Для этой цели частично погрузим их в водные растворы, которые находятся на дне стеклянных сосудов (например, стеклянных банок). Рекомендуем проверить действие обычной и дистиллированной воды, соленой воды, растворов хлорида магния, аммиака, сернистой кислоты, а также разбавленных минеральных и органических кислот. В малоагрессивных жидкостях ржавчина интенсивнее всего образуется вблизи поверхности раствора, потому что здесь самое высокое содержание кислорода. Сильное коррозионное воздействие оксида серы (IV) является важнейшей проблемой при очистке промышленных отработанных газов, которые выделяются в процессе переработки угля и руд и содержат SO_2 .

НЕБОЛЬШОЙ КУРС ЭЛЕКТРОХИМИИ МЕТАЛЛОВ

Мы уже познакомились с электролизом растворов хлоридов щелочных металлов и получением металлов с помощью расплавов. Сейчас попробуем на нескольких несложных опытах изучить некоторые закономерности электрохимии водных растворов, гальванических элементов, а также познакомиться с получением защитных гальванических покрытий. Электрохимические методы применяются в современной аналитической химии, служат для определения важнейших величин

теоретической химии. Наконец, коррозия металлических предметов, которая наносит большой урон народному хозяйству, в большинстве случаев является электрохимическим процессом.

РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Основопологающим звеном для понимания электрохимических процессов является ряд напряжения металлов. Металлы можно расположить в ряд, который начинается с химически активных и заканчивается наименее активными благородными металлами: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Так выглядит, по новейшим представлениям, ряд напряжений для важнейших металлов и водорода. (О ряде напряженно уже упоминалось. Здесь этот ряд представлен в том виде, который соответствует 1 н. водным растворам солей металлов при температуре 25 0С и нормальном атмосферном давлении. Учитываются также и некоторые другие условия: концентрация кислоты или щелочи, способность к комплексообразованию и пр. В связи с тем, что не все Эти условия могут быть строго выдержаны, приведенный ряд носит ориентировочный характер. - Прим. ред.)

Если из двух любых металлов ряда изготовить электроды гальванического элемента, то на предшествующем в ряду материале появится отрицательное напряжение. Величина напряжения (разность потенциалов) зависит от положения элемента в ряду напряжении и от свойств электролита.

Сущность ряда напряжения установим из нескольких простых опытов, для которых нам понадобятся источник тока и электрические измерительные приборы.

Металлические покрытия, "деревья" и "ледяные узоры" без тока

Растворим около 10 г кристаллического сульфата меди в 100 мл воды и погрузим в раствор стальную иглу или кусочек железной жести. (Рекомендуем предварительно до блеска зачистить железо тонкой наждачной шкуркой.) Через короткое время железо покроется красноватым слоем выделившейся меди. Более активное железо вытесняет медь из раствора, причем железо растворяется в виде ионов, а медь выделяется в виде металла. Процесс продолжается до тех пор, пока раствор находится в контакте с железом. Как только медь покроет всю поверхность железа, он практически прекратится. В этом случае образуется довольно пористый слой меди, так что защитные покрытия без применения тока получать нельзя.

В следующих опытах опустим в раствор сульфата меди небольшие полоски цинковой и свинцовой жести. Через 15 минут вытащим их, промоем и исследуем под микроскопом. Мы различим красивые, похожие на ледяные, узоры, которые в отраженном свете имеют красную окраску и состоят из выделившейся меди. Здесь также более активные металлы перевели медь из ионного в металлическое состояние.

В свою очередь, медь может вытеснять металлы, стоящие ниже в ряду напряжений, то есть менее активные. На тонкую полоску листовой меди или на расплющенную медную проволоку (предварительно зачистив поверхность до блеска) нанесем несколько капель раствора нитрата серебра. Невооруженным взглядом можно будет заметить образовавшийся черноватый налет, который под микроскопом в отраженном свете имеет вид тонких игл и растительных узоров (так называемых дендритов).

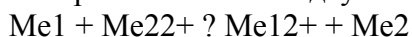
Чтобы выделить цинк без тока, необходимо применить более активный металл. Исключая металлы, которые бурно взаимодействуют с водой, находим в ряду напряжений выше цинка магний. Несколько капель раствора сульфата цинка поместим на кусок магниевой ленты или на тонкую стружку электрона. Раствор сульфата цинка получим, растворив кусочек цинка в разбавленной серной кислоте. Одновременно с сульфатом цинка добавим несколько капель денатурата. На магнии через короткий промежуток времени заметим, особенно под микроскопом, выделившийся в виде тонких кристалликов цинк.

В общем, любой член ряда напряжения может быть вытеснен из раствора, где он находится в виде иона, и переведен в металлическое состояние. Однако при испытании всевозможных комбинаций, нас может постичь разочарование. Казалось бы, если полоску алюминия погрузить в растворы солей меди, железа, свинца и цинка, на ней должны выделяться эти металлы. Но этого, однако, не происходит. Причина неудачи кроется не в ошибке в ряду напряжений, а основана на особом торможении реакции, которое в данном случае обусловлено тонкой оксидной пленкой на поверхности алюминия. В таких растворах алюминий называют пассивным.

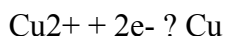
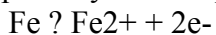
ЗАГЛЯНЕМ ЗА КУЛИСЫ

Чтобы сформулировать закономерности протекающих процессов, мы можем ограничиться рассмотрением катионов, а анионы исключить, так как они сами в реакции не участвуют. (Правда, на

скорость осаждения влияет вид анионов.) Если для простоты предположить, что и выделяющийся и растворенный металлы двухвалентные, то можно записать:



причем для первого опыта $Me_1 = Fe$, $Me_2 = Cu$. Итак, процесс состоит в обмене зарядами (электронами) между атомами и ионами обоих металлов. Если отдельно рассматривать (в качестве промежуточных реакций) растворение железа или осаждение меди, то получим:



Теперь рассмотрим случай, когда металл погружен в воду или в раствор соли, с катионом которой обмен невозможен из-за его положения в ряду напряжений. Несмотря на это, металл стремится перейти в раствор в виде иона. При этом атом металла отдает два электрона (если металл двухвалентный), поверхность погруженного в раствор металла заряжается по отношению к раствору отрицательно, а на границе раздела образуется двойной электрический слой. Эта разность потенциалов препятствует дальнейшему растворению металла, так что процесс вскоре приостанавливается. Если в раствор погрузить два различных металла, то они оба зарядятся, но менее активный - несколько слабее, в силу того, что его атомы менее склонны к отщеплению электронов. Соединим оба металла проводником. Вследствие разности потенциалов поток электронов потечет от более активного металла к менее активному, который образует положительный полюс элемента. Протекает процесс, при котором более активный металл переходит в раствор, а катионы из раствора выделяются на более благородном металле.

Сущность гальванического элемента

Проиллюстрируем теперь несколькими опытами приведенные выше несколько абстрактные рассуждения (которые к тому же представляют собой грубое упрощение).

Сначала наполним химический стакан вместимостью 250 мл до середины 10 %-ным раствором серной кислоты и погрузим в нее не слишком маленькие куски цинка и меди. К обоим электродам припаем или приклепаем медную проволоку, концы которой не должны касаться раствора.

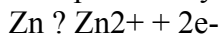
Пока концы проволоки не соединены друг с другом, мы будем наблюдать растворение цинка, которое сопровождается выделением водорода. Цинк, как следует из ряда напряжений, активнее водорода, поэтому металл может вытеснить водород из ионного состояния. На обоих металлах образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов между электродами проще всего обнаружить с помощью вольтметра. Непосредственно после включения прибора в цепь стрелка укажет примерно 1 В, но затем напряжение быстро упадет. Если подсоединить к элементу маленькую лампочку, потребляющую напряжение 1 В, то она загорится - сначала довольно сильно, а затем накал станет слабым.

По полярности клемм прибора можно сделать вывод, что медный электрод является положительным полюсом. Это можно доказать и без прибора, рассмотрев электрохимию процесса. Приготовим в маленьком химическом стакане или в пробирке насыщенный раствор поваренной соли, добавим примерно 0,5 мл спиртового раствора индикатора фенолфталеина и погрузим оба замкнутых проволокой электрода в раствор. Около отрицательного полюса будет наблюдаться слабое красноватое окрашивание, которое вызвано образованием на катоде гидроксида натрия.

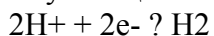
В других опытах можно помещать в ячейку различные пары металлов и определять возникающее напряжение. Например, магний и серебро дадут особенно большую разность потенциалов благодаря значительному расстоянию между ними ряду напряжений, а цинк и железо, наоборот, очень маленькую, менее десятой доли вольта. Применяя алюминий, мы не получим из-за пассивации практически никакого тока.

Все эти элементы, или, как говорят электрохимики, цепи, имеют тот недостаток, что при съемке тока на них очень быстро падает напряжение. Поэтому электрохимики всегда измеряют истинную величину напряжения в обесточенном состоянии с помощью метода компенсации напряжения, то есть сравнивая его с напряжением другого источника тока.

Рассмотрим процессы в медно-цинковом элементе несколько подробнее. На катоде цинк переходит в раствор по следующему уравнению:



На медном аноде разряжаются ионы водорода серной кислоты. Они присоединяют электроны, поступающие по проволоке от цинкового катода и в результате образуются пузырьки водорода:



Через короткий промежуток времени медь покрывается тончайшим слоем пузырьков водорода. При этом медный электрод превратится в водородный, а разность потенциалов уменьшится. Этот процесс

называют поляризацией электрода. Поляризацию медного электрода можно устранить, добавив в ячейку после падения напряжения немного раствора бихромата калия. После этого напряжение опять увеличится, так как бихромат калия окислит водород до воды. Бихромат калия действует в этом случае как деполяризатор.

На практике применяют гальванические цепи, электроды которых не поляризуются, или цепи, поляризацию которых можно устранить, добавив деполяризаторы.

В качестве примера неполяризуемого элемента рассмотрим элемент Даниэля, который раньше часто использовали как источник тока. Это тоже медно-цинковый элемент, но оба металла погружены в различные растворы. Цинковый электрод помещается в пористой глиняной ячейке, наполненной разбавленной (примерно 20 %-ной) серной кислотой. Глиняную ячейку подвешивают в большом стакане, в котором находится концентрированный раствор сульфата меди, а на дне - слой кристаллов сульфата меди. Вторым электродом в этом сосуде служит цилиндр из медного листа.

Этот элемент можно изготовить из стеклянной банки, имеющейся в продаже глиняной ячейки (в крайнем случае используем цветочный горшок, закрыв отверстие в дне) и двух подходящих по размеру электродов.

В процессе работы элемента цинк растворяется с образованием сульфата цинка, а на медном электроде выделяются ионы меди. Но при этом медный электрод не поляризуется и элемент дает напряжение около 1 В. Собственно, теоретически напряжение на клеммах составляет 1,10 В, но при сьеме тока мы измеряем несколько меньшую величину, вследствие электрического сопротивления ячейки.

Если мы не снимем ток с элемента, нужно вытащить цинковый электрод из раствора серной кислоты, потому что иначе он будет растворяться с образованием водорода.

Схема простой ячейки, для которой не требуется пористой перегородки, показана на рисунке. Цинковый электрод расположен в стеклянной банке наверху, а медный - вблизи дна. Вся ячейка наполнена насыщенным раствором поваренной соли. На дно банки насыплем горсть кристаллов сульфата меди. Образующийся концентрированный раствор сульфата меди будет смешиваться с раствором поваренной соли очень медленно. Поэтому при работе элемента на медном электроде будет выделяться медь, а в верхней части ячейки будет растворяться цинк в виде сульфата или хлорида.

Сейчас для батарей используют почти исключительно сухие элементы, которые более удобны в употреблении. Их родоначальником является элемент Лекланше. Электродами служат цинковый цилиндр и угольный стержень. Электролит представляет собой пасту, которая в основном состоит из хлорида аммония. Цинк растворяется в пасте, а на угле выделяется водород. Чтобы избежать поляризации, угольный стержень опускают в полотняный мешочек со смесью из угольного порошка и пиролюзита. Угольный порошок увеличивает поверхность электрода, а пиролюзит действует как деполяризатор, медленно окисляя водород. Правда, деполяризующая способность пиролюзита слабее, чем у упоминавшегося ранее бихромата калия. Поэтому при получении тока в сухих элементах напряжение быстро падает, они "утомляются" вследствие поляризации. Только через некоторое время происходит окисление водорода пиролюзитом. Таким образом, элементы "отдыхают", если некоторое время не пропускать ток. Проверим это на батарейке для карманного фонарика, к которой подсоединим лампочку. Параллельно лампе, то есть непосредственно на клеммы, подключим вольтметр. Сначала напряжение составит около 4,5 В. (Чаще всего в таких батарейках последовательно включены три ячейки, каждая с теоретическим напряжением 1,48 В.) Через некоторое время напряжение упадет, накал лампочки ослабеет. По показаниям вольтметра мы сможем судить, как долго батарейке нужно отдыхать.

Особое место занимают регенерирующие элементы, известные под названием аккумуляторы. В них протекают обратимые реакции, и их можно перезаряжать после разрядки элемента, подключив к внешнему источнику постоянного тока.

В настоящее время наиболее распространены свинцовые аккумуляторы; в них электролитом служит разбавленная серная кислота, куда погружены две свинцовые пластины. Положительный электрод покрыт пероксидом свинца PbO_2 , отрицательный представляет собой металлический свинец. Напряжение на клеммах составляет примерно 2,1 В. При разрядке на обеих пластинах образуется сульфат свинца, который опять превращается при зарядке в металлический свинец и в пероксид свинца.

НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Осаждение металлов из водных растворов с помощью электрического тока является процессом, обратным электролитическому растворению, с которым мы познакомились при рассмотрении гальванических элементов. Прежде всего исследуем осаждение меди, которое используют в медном кулонометре для измерения количества электричества.

Металл осаждается током

Отгнув концы двух пластин из тонкой листовой меди, подвесим их на противоположных стенках химического стакана или, лучше, маленького стеклянного аквариума. Клеммами прикрепим к пластинам провода.

Электролит приготовим по следующему рецепту: 125 г кристаллического сульфата меди, 50 г концентрированной серной кислоты и 50 г спирта (денатурата), остальное - вода до 1 литра. Для этого сначала растворим сульфат меди в 500 мл воды, затем осторожно, маленькими порциями добавим серную кислоту (Нагревание! Жидкость может разбрызгиваться!), после этого вольем спирт и доведем водой до объема 1 л.

Готовым раствором наполним кулонометр и включим в цепь переменное сопротивление, амперметр и свинцовый аккумулятор. С помощью сопротивления отрегулируем ток таким образом, чтобы его плотность составила 0,02-0,01 А/см² поверхности электродов. Если медная пластина имеет площадь 50 см², то сила тока должна находиться в пределах 0,5-1 А.

Через некоторое время на катоде (отрицательный электрод) начнет выделяться светло-красная металлическая медь, а на аноде (положительный электрод) медь будет переходить в раствор. Чтобы очистить медные пластины, будем пропускать ток в кулонометре около получаса. Затем вытащим катод, осторожно высушим его с помощью фильтровальной бумаги и точно взвесим. Установим в ячейке электрод, замкнем цепь с помощью реостата и будем поддерживать постоянную силу тока, например 1 А. Через час разомкнем цепь и опять взвесим высушенный катод. При токе 1 А за час работы его масса увеличится на 1,18 г.

Следовательно, количество электричества, равное 1 ампер-часу, при прохождении через раствор может выделить 1,18 г меди. Или в общем: выделившееся количество вещества прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества.

Чтобы выделить 1 эквивалент иона, необходимо пропустить через раствор количество электричества, равное произведению заряда электрода e на число Авогадро N_A :

$$eN_A = 1,6021 \cdot 10^{-19} \cdot 6,0225 \cdot 10^{23} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Эта величина обозначается символом F и называется в честь первооткрывателя количественных законов электролиза числом Фарадея (точное значение $F = 96\,498 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$). Следовательно, для выделения из раствора данного числа эквивалентов n_z через раствор следует пропустить количество электричества равное $F n_z \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Иначе говоря,

$$It = F n_z$$

Здесь I -ток, t -время прохождения тока через раствор.

В разделе "Основы титрования" уже было показано, что число эквивалентов вещества n_z равно произведению числа молей на валентность:

$$n_z = n \cdot Z$$

$$\text{Следовательно: } I \cdot t = F \cdot n \cdot Z$$

В данном случае Z -заряд ионов (для $\text{Ag}^+ Z = 1$, для $\text{Cu}^{2+} Z = 2$, для $\text{Al}^{3+} Z = 3$ и т. д.). Если выразить число молей в виде отношения массы к мольной массе ($n = m/M$), то мы получим формулу, которая позволяет рассчитать все процессы, происходящие при электролизе:

$$I \cdot t = F \cdot m \cdot Z / M$$

По этой формуле можно вычислить ток:

$$I = \frac{F \cdot m \cdot Z}{(t \cdot M)} = \frac{9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,18 \cdot 2}{(3600 \cdot 63,54)}$$

$$\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{г} \cdot \text{моль} / \text{с} \cdot \text{моль} \cdot \text{г} = 0,996 \text{ А}$$

Если ввести соотношение для электрической энергии $W_{эл}$

$$W_{эл} = U \cdot I \cdot t \text{ и } W_{эл} / U = I \cdot t$$

то, зная напряжение U , можно вычислить:

$$W_{эл} = F \cdot m \cdot Z \cdot U / M$$

Можно также рассчитать, сколько времени необходимо для электролитического выделения определенного количества вещества или сколько вещества выделится за определенное время.

Во время опыта плотность тока необходимо поддерживать в заданных пределах. Если она будет меньше 0,01 А/см², то выделится слишком мало металла, так как будут частично образовываться одновалентные ионы меди. При слишком высокой плотности тока сцепление покрытия с электродом будет слабым и при извлечении электрода из раствора оно может осыпаться.

На практике гальванические покрытия на металлах применяют прежде всего для защиты от коррозии и для получения зеркального блеска.

Кроме того, металлы, особенно медь и свинец, очищают с помощью анодного растворения и последующего выделения на катоде (электролитическое рафинирование).

Чтобы покрыть железо медью или никелем необходимо сначала тщательно очистить поверхность предмета. Для этого отполируем ее отмученным мелом и последовательно обезжирим разбавленным раствором едкого натра, водой и спиртом. Если предмет покрыт ржавчиной, надо протравить его заранее в 10-15 %-ном растворе серной кислоты.

Очищенное изделие подвесим в электролитической ванне (маленький аквариум или химический стакан), где оно будет служить в качестве катода.

Раствор для нанесения медного покрытия содержит в 1 л воды 250 г сульфата меди и 80-100 г концентрированной серной кислоты (Осторожно!). В данном случае анодом будет служить медная пластинка. Поверхность анода примерно должна быть равна поверхности покрываемого предмета. Поэтому надо всегда следить, чтобы медный анод висел в ванне на такой же глубине, как и катод.

Процесс будем проводить при напряжении 3-4 В (две аккумуляторные батареи) и плотности тока 0,02-0,4 А/см². Температура раствора в ванне должна составлять 18-25 °С.

Обратим внимание на то, чтобы плоскость анода и покрываемая поверхность были параллельны друг другу. Предметы сложной формы лучше не использовать. Варьируя длительность электролиза, можно получать медное покрытие разной толщины.

Часто прибегают к предварительному меднению для того, чтобы на этот слой нанести прочное покрытие из другого металла. Особенно часто это применяется при хромировании железа, никелировании цинкового литья и в других случаях. Правда, для этой цели используют очень ядовитые цианидные электролиты.

Для приготовления электролита для никелирования в 450 мл воды растворим 25 г кристаллического сульфата никеля, 10 г борной кислоты или 10 г цитрата натрия. Цитрат натрия можно приготовить самим, нейтрализовав раствор 10 г лимонной кислоты разбавленным раствором едкого натра или раствором соды. Анодом пусть будет пластина никеля возможно большей площади, а в качестве источника напряжения возьмем аккумулятор. Величину плотности тока с помощью переменного сопротивления будем поддерживать равной 0,005 А/см². Например, при поверхности предмета 20 см² надо работать при силе тока 0,1 А. После получаса работы предмет будет уже отникелирован. Вытащим его из ванны и протрем тканью. Впрочем, процесс никелирования лучше не прерывать, так как тогда слой никеля может пассивироваться и последующее никелевое покрытие будет плохо держаться.

Чтобы достичь зеркального блеска без механической полировки, введем в гальваническую ванну так называемую блескообразующую добавку. Такими добавками служат, например, клей, желатина, сахар. Можно ввести в никелевую ванну, например, несколько граммов сахара и изучить его действие.

Чтобы приготовить электролит для хромирования железа (после предварительного меднения), в 100 мл воды растворим 40 г ангидрида хромовой кислоты CrO₃ (Осторожно! Яд!) и точно 0,5 г серной кислоты (ни в коем случае не больше!). Процесс протекает при плотности тока около 0,1 А/см², а в качестве анода используется свинцовая пластина, площадь которой должна быть несколько меньше площади хромируемой поверхности.

Никелевые и хромовые ванны лучше всего слегка подогреть (примерно до 35 °С). Обратим внимание на то, что электролиты для хромирования, особенно при длительном процессе и высокой силе тока, выделяют содержащие хромовую кислоту пары, которые очень вредны для здоровья. Поэтому хромирование следует проводить под тягой или на открытом воздухе, например на балконе.

При хромировании (а в меньшей степени и при никелировании) не весь ток используется на осаждение металла. Одновременно выделяется водород. На основании ряда напряжений следовало бы ожидать, что металлы, стоящие перед водородом, вообще не должны выделяться из водных растворов, а напротив должен был бы выделяться менее активный водород. Однако здесь, как и при анодном растворении металлов, катодное выделение водорода часто тормозится и наблюдается только при высоком напряжении. Это явление называют перенапряжением водорода, и оно особенно велико, например, на свинце. Благодаря этому обстоятельству может функционировать свинцовый аккумулятор. При зарядке аккумулятора вместо PbO₂ на катоде должен бы возникать водород, но, благодаря перенапряжению, выделение водорода начинается тогда, когда аккумулятор почти полностью заряжен.

4. ХИМИЯ УГЛЕРОДА

ЗАГЛЯНЕМ В ПРОШЛОЕ

Нашей планете уже около 5 миллиардов лет. Вначале она, вероятно, была раскаленным газовым шаром. Позднее в результате конденсации газов возникли металлы, камень, а потом и вода. К этому времени лишь некоторые газы окружали Землю, образуя ее первоначальную атмосферу. Однако прошло

несколько миллиардов лет, а планета все еще была мертва. Только около миллиарда лет назад из неживой материи появились простейшие формы жизни.

В те далекие времена в атмосфере не было чистого кислорода, но было много углекислого газа (диоксида углерода). Растения - точно так же, как и теперь - строили из него и из влаги, содержащейся в почве, сложные соединения углерода. При этом в атмосферу выделялся свободный кислород. Так постепенно образовалась современная атмосфера, содержащая много кислорода и очень мало углекислого газа.

Соединения углерода, которые накапливались в растениях ранних эпох, большей частью подверглись превращениям под влиянием анаэробных бактерий. Из остатков отмерших растений образовались торф и каменный уголь. Этому процессу способствовало высокое давление минеральных отложений, которые постепенно осаждались на остатках растений. Движение земной коры, связанное с образованием гор, также благоприятствовало появлению угля, поскольку при этом повышались давление и температура. Признаки обильного и повсеместного растительного покрова нашей планеты особенно отчетливо обнаруживаются в каменном угле той эпохи, которая началась приблизительно 400 миллионов лет назад и длилась около 55 миллионов лет. Разумеется, эти растения отличались от современных. Судя по отпечаткам на каменном угле, в лесу тогда преобладали гигантские папоротники и плауны. По остаткам в современных образцах угля можно получить ясное представление о растительном и животном мире того времени.

Нефть и природный газ возникали на дне огромных озер и морей, где было необычайно много водорослей и водных животных. Погибая, они погружались на дно и без доступа воздуха, под влиянием бактерий превращались в гниющий ил. При гниении выделялся ядовитый сероводород, губительно действующий на остальные живые организмы. Из органических веществ возникали вначале жирные кислоты, а позднее - нефть и природный газ. Особенно благоприятными условиями для таких процессов отличался пермский период палеозойской эры. Именно с тех пор существуют многие из крупных месторождений нефти.

На территории, где в наши дни находится ГДР, не образовывалось больших запасов каменного угля и нефти. Небольшие запасы угля обнаружены в Цвиккау и Фрейтале вблизи Дрездена. Нефть и природный газ удалось найти лишь в последние годы в результате планомерного бурения скважин в Тюрингии, Бранденбурге и Мекленбурге. Управление народных предприятий нефтяной промышленности в Стендале получило задание освоить эти, хотя и не очень богатые, но все же выгодные месторождения. Большая часть нефти для химической промышленности ГДР поступает из Советского Союза по нефтепроводу "Дружба" протяженностью более 2000 км, который подходит к городам Шведту и Лейне.

От 40 до 60 миллионов лет в наших широтах преобладал теплый субтропический климат. Благодаря теплу и высокой влажности в этот период, который называется третичным, возникли обильные заболоченные леса. Из хвойных деревьев чаще всего встречались секвойи, болотный кипарис и разные виды сосны. Смешанный лес третичного периода украшали лиственные породы - пальмы, коричневые лавры и камфарные деревья, магнолии, каштаны и дубы. Одновременно появился богатый животный мир, причем большую долю его составляли млекопитающие. Однако болотистая почва лесов третичного периода была благоприятной средой и для жизни насекомых, птиц, крокодилов и змей. Из остатков погибших растений и животных образовался тот самый бурый уголь, который в настоящее время используется во многих отраслях народного хозяйства. Он служит одним из важнейших видов сырья для химической промышленности.

Бензин и бытовой газ, растворители, пластмассы и красители, новые лекарства и духи - все продукты органической химии рождаются из этого сырья. За многие миллионы лет природа накопила богатейшие запасы углерода и его соединений. И если сейчас мы все еще вынуждены сжигать значительную часть этого сырья для получения энергии, то это, в сущности, неразумное расточительство. Будем надеяться, что атомная энергия вскоре позволит нам использовать уголь и нефть только как сырье для химической промышленности.

БОЛОТНЫЙ ГАЗ

И сейчас в болотах гниют растения. Гниющий ил можно найти в стоячей воде пруда или вблизи от берега медленно текущего ручья. Происходящие при этом химические превращения подобны тем процессам, с которых начиналось образование угля и нефти. Проверим это с помощью опыта.

Получим болотный газ

Принесем из пруда немного ила. Можно взять вместо него и землю со дна болота. Вместе с илом или землей там же наберем воды. Этим илом заполним на одну треть большую стеклянную банку из-под

консервов. После этого доверху нальем в банку болотной воды. Сверху укрепим стеклянную воронку, а к ней куском резинового шланга присоединим короткую стеклянную трубку с оттянутым концом. Выход из воронки закроем с помощью зажима на резиновом шланге. Прибор выдержим несколько дней в достаточно теплом месте, например около плиты или печки. Нужно только иметь в виду, что гниение сопровождается неприятным запахом.

Постепенно образуются пузырьки газа, заполняющие воронку. После этого можно с осторожностью приоткрыть зажим и тотчас поджечь выделяющийся газ. Горение обусловлено, в основном, тем, что в состав болотного газа входит метан.

Метан - первое в ряду соединения углерода. Он содержит только углерод и водород. Формула метана CH_4 . В его молекуле четыре атома водорода связаны с одним атомом углерода.

Однако изображенная здесь формула не дает полного представления о пространственном строении молекулы метана. Исследования показали, что все четыре атома водорода находятся в вершинах правильного тетраэдра, то есть расположены одинаково относительно атома углерода, который находится в центре.

Метан получается не только при гниении. Много метана содержится в смеси газов, которая образуется при сухой перегонке угля. Кроме того, он является главной составной частью многих природных газов, а также побочным продуктом переработки нефти. В настоящее время метан служит важнейшим сырьем для получения водорода, оксида углерода CO и других веществ. При неполном сгорании метана получается сажа (углерод в тонкоизмельченном состоянии), которая используется, в частности, как наполнитель в производстве резины.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Углерод конечно, нельзя отнести к числу наиболее распространенных химических элементов. В земной коре его всего лишь 0,12 %. Но от всех остальных элементов он отличается исключительным разнообразием химических соединений. Число известных в настоящее время соединений углерода более чем вдвое превышает количество соединений всех остальных элементов, вместе взятых.

Такое своеобразие углерода объясняется особыми способностями его атомов к образованию химических связей. Как правило углерод четырехвалентен. Его атомы могут присоединяться друг к другу с образованием более или менее длинных цепей а также колец. Остающиеся при этом свободные единицы валентности легко насыщаются водородом. В результате получаются углеводороды. С простейшим из них - метаном - мы уже познакомились. Следующий, более сложный углеводород называется этаном. Его молекула содержит два атома углерода и шесть атомов водорода. Присоединение третьего атома углерода и насыщение свободных валентностей водородом приводит к образованию пропана с формулой C_3H_8 . Следующий углеводород с четырьмя атомами углерода называется бутаном и имеет состав C_4H_{10} . Так же можно составить все более длинные углеродные цепи. Сейчас известны члены ряда с более чем 100 атомами углерода. Углеводороды от метана до бутана при нормальных условиях газообразны. Начиная с пентана у которого пять атомов углерода, они представляют собой жидкости. Соединения, содержащие 17 и больше атомов углерода, при комнатной температуре являются твердыми веществами.

Углеводороды метан, этан, пропан, бутан и т. д. образуют ряд соединений, очень близких друг к другу по строению и химическим свойствам. В таблице "Ряд алканов" указаны названия и формулы важнейших членов этого ряда. Очевидно, что каждое последующее вещество отличается по составу от предыдущего наличием дополнительной группы CH_2 . Новому общая формула углеводородов с n атомами углерода $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Таким образом, число атомов водорода в молекуле на 2 больше, чем удвоенное число атомов углерода. Эти два дополнительных атома водорода находятся по концам углеродной цепи. Такой ряд соединений называется гомологическим рядом. Названия отдельных членов приведенного ряда углеводородов оканчиваются суффиксом "ан", и все вместе они называются алканами.

Ряд алканов

Число атомов углерода

Брутто-формула

Название

Число атомов углерода

Брутто-формула

Названия

1

CH_4

Метан

7

C_7H_{16}

Гептан

2

C_2H_6

Этан

8

C_8H_{18}

Октан

3

C_3H_8

Пропан

9

C_9H_{20}

Нонан

4

C_4H_{10}

Бутан

10

$C_{10}H_{22}$

Декан

5

C_5H_{12}

Пентан п C_nH_{2n+2} Алкан 6 C_6H_{14} Гексан

Жидкие и твердые алканы содержатся, главным образом, в нефти, а также в смоле, полученной из бурого угля. Алканы преимущественно с шестью - десятью атомами углерода, например октан, входят в состав бензина. Следующие за ними в ряду жидкие алканы - главная составная часть дизельного топлива и смазочных масел. Смесь твердых углеводородов этого ряда получила название парафин.

Известны алканы не только с прямой, но и с разветвленной углеродной цепью. Например, для углеводорода C_4H_{10} возможны два варианта строения:

Для следующего за ним углеводорода C_5H_{12} возможны уже три структуры:

ЭТЕН - НЕНАСЫЩЕННЫЙ УГЛЕВОДОРОД

В алканах все свободные валентности атомов углерода насыщены атомами водорода. Поэтому их называют еще насыщенными углеводородами, В отличие от них, ненасыщенные углеводороды содержат меньше водорода. Свободные валентности соседних атомов углерода взаимодействуют в них друг с другом и образуют двойные или тройные связи. В структурных формулах такие связи изображаются двумя или тремя черточками между соответствующими атомами углерода. Очевидно, что ненасыщенные углеводороды, если расположить их в порядке увеличения числа атомов углерода, тоже образуют гомологические ряды. Простейшие и в то же время наиболее важные в технике ненасыщенные углеводороды имеют в молекуле одну двойную или тройную связь. В первом случае они называются алкенами, а во втором - алкинами.

Первые представители этого ряда - этен (этилен) ($H_2C=CH_2$) и этин (ацетилен) ($HC\equiv CH$). Этен и этин являются важнейшими промежуточными продуктами в технологии органического синтеза. Оба эти газа в настоящее время производятся во всем мире в огромных количествах путем каталитической переработки углеводородов нефти. Кроме того, большое значение имеет способ получения этина из карбида кальция и воды.

Изучение свойств ненасыщенных углеводородов начнем с этена, который легко можно получить из спирта и серной кислоты.

Соберем простой прибор. Для этого понадобятся две пробирки. К одной из них подберем пробку с двумя отверстиями и вставим в нее изогнутую стеклянную трубку и термометр со шкалой до $250 \pm C$. Все соединения должны быть достаточно плотными, чтобы образующийся газ мог выходить только через трубку.

В пробирку поместим 2 мл денатурированного спирта и осторожно, малыми порциями, добавим 5 мл концентрированной серной кислоты (только в защитных очках!). При этом смесь очень сильно разогреется, и мы сразу же почувствуем приятный запах - это выделяется этен, пока в малом

количестве. Можно добавить в пробирку еще 1-2 г мелкого чистого песка, чтобы ускорить реакцию. Однако можно этого и не делать.

Во вторую пробирку нальем 5-10 мл 10%-ного раствора соды (карбоната натрия) и добавим несколько капель раствора перманганата калия. Раствор должен получиться интенсивно фиолетовым, но не слишком темным. Он называется реактивом Байера (В советской химической литературе способ определения строения непредельных соединений путем их окисления разбавленным раствором перманганата калия получил название реакции Вагнера. Эта реакция была открыта Е.Е. Вагнером в 1887 году и описана в "Журнале Русского физико-химического общества" за 1888 г., т. 20, стр. 72 - Прим. перев.)

Теперь соберем прибор и будем нагревать первую пробирку горелкой Бунзена до тех пор, пока термометр, погруженный в смесь спирта с серной кислотой, не покажет $150-170 \pm C$.

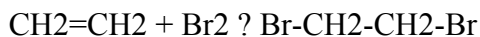
По стеклянной трубке отводится газообразный этен (теперь мы легко узнаем его по приятному запаху). Пропустим его через реактив Байера. Вскоре раствор обесцветится и одновременно выделятся коричневые хлопья оксида марганца (IV).

Если найдется немного бромной воды, можно разбавить ее водой в соотношении 1:1 и через полученную бурю жидкость пропустить этен. (Осторожно! Пары брома действуют на глаза и дыхательные пути). (Об опасности работы с бромом см. стр. 218. Места, обожженные бромом, следует тщательно протереть бензином до отсутствия запаха брома, а затем втереть в кожу глицерин. Немедленно после ожога бром можно смыть также бензолом или 10 %-ным раствором тиосульфата (гипосульфита) натрия. Последний продается в магазинах фототоваров. - Прим. перев.)

Окраска бромной воды исчезнет. После этого можно поджечь этен, все еще выделяющийся из изогнутой стеклянной трубки. Он горит светящемся, слегка коптящим пламенем.

Ненасыщенные углеводороды, в противоположность насыщенным, легко вступают в химические реакции. Так, в нашем опыте этен окислялся кислородом из перманганата калия, а перманганат калия при этом восстанавливался. Так же, как правило, ведут себя по отношению к реактиву Байера и другие ненасыщенные углеводороды. Реакционная способность этих веществ объясняется тем, что их двойные или тройные связи расщепляются с образованием простых связей. При этом за счет свободных валентностей присоединяются атомы или группы атомов, например кислород или бром.

Уравнения реакций:



Применение этена и этина (ацетилен) в промышленности обусловлено тем, что, в отличие от алканов, они обладают высокой реакционной способностью. Именно благодаря ей на основе этена и этина можно построить множество различных органических соединений.

ОБНАРУЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Большинство органических соединений состоит преимущественно из углерода и водорода. Уже знакомые нам углеводороды содержат только эти два элемента. В остальных же органических соединениях, со многими из которых мы познакомимся позже, содержатся еще один или несколько других элементов, чаще всего кислород, галогены (хлор, бром, йод), азот и сера.

Приведенные ниже простые опыты во многих случаях пригодны для качественного определения азота, галогенов и серы.

Обнаружение азота

Чтобы выяснить, есть ли в веществе азот, пробу греют в пробирке с избытком натронной извести. Если ее нет, можно заменить ее смесью гидроксида натрия (едкого натра) с избытком негашеной извести. Проследим только, чтобы в верхней части пробирки не осталось приставших частиц извести. Заткнем пробирку кусочком ваты, а на него положим увлажненную полоску красной лакмусовой бумаги. Пробирку нагреем на горелке Бунзена (маленьким пламенем) - сначала слабо, потом сильнее. Синее окрашивание индикаторной бумаги указывает на присутствие азота. Определение основано на том, что содержащийся в органических веществах связанный азот при нагревании с натронной известью (или еще по одному способу - с концентрированной серной кислотой) во многих случаях превращается в аммиак.

Обнаружение галогенов

Во многих случаях галогены в органических соединениях можно обнаружить с помощью пробы Бейльштейна. Возьмем не слишком тонкую медную проволоку без изоляции, зачистим ее и загнем один конец петелькой. В петле укрепим кусочек пористой керамики ("кипелку"). Прокалим этот конец проволоки в несветящейся зоне пламени горелки, пока не исчезнет зеленая окраска пламени. Затем

погрузим петельку в исследуемую жидкость или поместим на нее пробу твердого вещества. Если теперь снова внести проволоку в несветящуюся зону пламени, то присутствие галогена обнаруживается по зеленому (иод) или голубовато-зеленому (хлор, бром) окрашиванию пламени. Правда, эта проба очень чувствительна. Поэтому часто галоген обнаруживается даже в том случае, когда исследуемое вещество загрязнено малым количеством содержащей галоген примеси. Некоторые соединения (муравьиная и бензойная кислоты, различные неорганические вещества) мешают определению, так как они сами окрашивают пламя в зеленый цвет.

Обнаружение серы

Для обнаружения серы обычно прокаливают пробу с металлическим натрием. При этом сера переходит в сульфид, который обнаруживают с помощью нитропруссид натрия. Мы выберем другой способ, чтобы обойтись без труднодоступного и опасного натрия.

На кончике шпателя возьмем пробу исследуемого вещества и поместим ее в маленькую фарфоровую чашку. Добавим немного концентрированной или лучше дымящей азотной кислоты и сильно нагреем чашку. Делать это нужно в вытяжном шкафу или на открытом воздухе. При этом кислота улетучивается. К остатку еще раз добавим азотную кислоту и снова выпарим. Растворим остаток в воде и при необходимости отфильтруем раствор. Если в пробе исследуемого вещества содержалась сера, то при смешивании полученного раствора с раствором хлорида бария выпадет осадок нерастворимого сульфата бария.

С помощью этих реакций можно испытать на содержание азота, серы или хлора самые разнообразные органические вещества. Попробуйте исследовать, например, жидкость для выведения пятен, средства для борьбы с молью и другими вредителями, остатки лекарств в домашней аптечке, кусочек рыбы, образцы шерсти, различных пластмасс и т. д.

Кислород в органических соединениях, как правило, определяется косвенным методом. Для этого находят процентное содержание всех остальных элементов и вычитают его из 100%. Основателем количественного анализа соединений углерода - элементного анализа - был Либих (1803 - 1873). С тех пор элементный анализ непрерывно совершенствовался и в наши дни достиг высокого уровня. Сейчас можно точно определить процентное содержание различных элементов при наличии лишь 1 мг вещества. Благодаря этому удалось выяснить состав очень редких природных веществ, например гормонов, стимуляторов роста и красителей, придающих окраску бабочкам.

Зная состав исследуемого вещества и определив его молекулярную массу, можно установить брутто-формулу. В конечном счете цель химика-органика состоит в том, чтобы точно выяснить структурную формулу, т. е. установить строение. Для этого он должен обстоятельно изучить химические свойства вещества, то есть его поведение по отношению к различным реагентам. Необходимо исследовать продукты его превращений - расщепления, термического разложения и т. д. Часто для того, чтобы надежно установить строение сложного соединения, необходима упорная работа в течение многих лет (Примером может служить почти двадцатилетняя работа (с 1865 по 1883

г) выдающегося немецкого химика Байера с сотрудниками, в результате которой удалось выяснить строение природного красителя индиго. В последние годы наряду с классическими методами все большее значение приобретают новые, обычно менее трудоемкие, физические методы установления строения органических соединений. Для ознакомления с достоинствами и недостатками тех и других методов рекомендуем прочитать статью В.Р.Полищука "Состязание с Адольфом Байером" в журнале "Химия и жизнь" № 9 за 1972 год - Прим. перев.) Для многих известных соединений углерода эта задача не решена до сих пор.

В настоящее время успешно расшифрованы очень сложные структуры белков и нуклеиновых кислот. Последние играют важную роль в передаче наследственных признаков и воспроизведении белков. Например, удалось не только выяснить точное строение, но и полностью осуществить синтез сложного белка - инсулина, недостаток которого, как известно, приводит к сахарной болезни. Выяснение точного расположения органических оснований в гигантских молекулах дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) дает ключ к познанию механизма передачи генетической информации. Таким образом, стирается граница между органической химией и биологией клетки. Возникшая на стыке наук молекулярная биология в будущем, несомненно, позволит сознательно изменять наследственные признаки биологических объектов.

УГОЛЬ - КОКС - СМОЛА - ГАЗ

Уголь в том состоянии, в каком он находится в природе, не годится для непосредственного использования в химической промышленности. Его нужно предварительно облагородить, превратив в как можно более чистые углерод и углеводороды.

Один из самых крупных потребителей угля - металлургия. В доменных печах уголь служит одновременно топливом и восстановителем для оксидных руд. Но при использовании только что добытого (так называемого сырого) каменного или бурого угля печи загрязнялись бы смолой. Поэтому раньше для выплавки чугуна применяли только очень чистый древесный уголь. Лишь к началу XIX в. научились коксовать каменный уголь и использовать в доменном процессе получаемый кокс.

Химической промышленности для получения углеводородов и других органических соединений нужны кокс, смола (побочный продукт коксования) и газы, получаемые при коксовании угля. Коксовые газы служат, кроме того, ценным горючим. Об этом свидетельствует, в частности, и наш повседневный опыт использования газа в быту.

Германская Демократическая Республика располагает очень богатыми запасами бурого угля, тогда как каменный уголь ей приходится большей частью покупать за рубежом. Поэтому коксохимическая промышленность ГДР основана, главным образом, на переработке бурого угля.

Сырой бурый уголь содержит 45-55 % воды. Он не годится на топливо, поскольку при его сжигании большая часть тепловой энергии бесполезно расходуется на испарение воды. При высушивании на воздухе содержание воды в угле понижается до 15-20 %, а брикеты бурого угля содержат воды еще меньше - от 10 до 18 %. Сырой уголь поступает на переработку только в виде брикетов.

В результате сухой перегонки, то есть при нагревании без доступа воздуха с улавливанием выделяющихся летучих веществ, брикеты превращаются в кокс, смолу и газ. Применяются два способа такой переработки бурого угля. Первый, более старый способ, при котором бурый уголь нагревают только до $500-600 \pm C$ называется полукоксованием. При таких условиях ценные углеводороды улетучиваются. Остаток - полукокс - получается недостаточно прочным и поэтому непригоден для металлургии. Его перерабатывают с целью получения углеводородов. В отличие от полукоксования, способ высокотемпературного коксования, разработанный химиками Билкенротом и Раммлером, позволяет производить такой кокс, который можно использовать для выплавки чугуна в специальных низкотемпературных печах.

Наряду с использованием в металлургии буроугольный высокотемпературный кокс все шире применяют в других отраслях промышленности в качестве ценного сырья и топлива.

Коксование каменного угля и высокотемпературное коксование бурого угля требуют температур порядка $1000 \pm C$ и более. Поэтому провести такой опыт нам не удастся. Но мы можем осуществить полукоксование бурого угля. Можно провести и сухую перегонку древесины, которая, хотя и ограничено, но еще применяется в промышленности ГДР (В СССР в 70-е годы сухой перегонке (пиролизу) подвергалось около 7 млн м³ древесины в год, главным образом с целью получения древесного угля и древесной смолы, причем масштабы производства возрастали - Прим. перев.). С нее мы и начнем, потому что этот опыт проще. Кроме того, перегонка древесины позволит нам лучше разобраться в сущности других, сходных с ней процессов.

ПОСТРОИМ УСТАНОВКУ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

Сухую перегонку древесины и полукоксование бурого угля можно провести с очень малыми количествами веществ - даже в пробирке. Таким образом, с основами процесса можно ознакомиться при наличии хотя бы самого простого оборудования. В этом случае нам понадобится установка для перегонки.

Однако, чтобы дистиллята хватило для дальнейшей работы, сосуд для перегонки должен быть не менее 1 л. Таким образом, прежде всего нам нужно достать и приспособить для работы подходящий сосуд. Лучше всего подойдет металлическая реторта, которая может оказаться в школьной химической лаборатории. Но можно использовать и любой другой закрытый стальной сосуд - лишь бы в нем было отверстие, закрываемое не слишком большой пробкой. Годятся, например, сварные сосуды из листового железа, маленькие газовые баллоны, не очень длинные обрезки труб с заваренным дном или жестяные банки. Можно даже взять старый эмалированный кофейник. В крышке его надо просверлить отверстие и подобрать к нему пробку. Кроме того, придется попросить сварщика наглухо приварить крышку к корпусу.

Если постараться, наверняка можно найти что-нибудь подходящее среди металлолома или отходов механической мастерской. Вероятно, в этом смогут помочь и на том предприятии, где вы проводите производственную практику.

Подобранный сосуд перед первым опытом нужно тщательно отмыть горячей водой, отскрести ершом и песком, так как остатки бензина или других горючих жидкостей могут во время опыта внезапно привести к пожару. Чтобы избежать опасности, вначале проверим также сосуд на устойчивость к

нагреванию. Сильным пламенем - на плите или паяльной грелкой - нагреем его до красного каления (отенок должен быть темно-красным). Если после этого в сосуде не появится трещин и герметичность швов не нарушится, то он годится в качестве перегонного куба.

Затем подберем к отверстию сосуда подходящую пробку. В нее нужно вставить стеклянную трубку, по которой будут отводиться летучие продукты перегонки. Пробка должна быть достаточно устойчивой к высокой температуре. Сосуд типа баллона лучше всего закрыть резиновой пробкой, а нижнюю поверхность ее защитить от нагревания шайбой - металлической или из асбестового картона. В шайбе, конечно, должно быть отверстие для стеклянной трубки - такого же диаметра, как и в пробке. Кроме того, чтобы защитить боковую поверхность, соприкасающуюся с раскаленным металлом, пробку нужно обмотать тонкой полоской из листового алюминия или другого мягкого и устойчивого к нагреванию до $500 \pm C$ материала.

Если отверстие перегонного куба шире, чем у баллона, например когда используется обрезок трубы, запаянный с одного конца, то можно закрыть его тщательно подогнанной деревянной пробкой конической формы. Такую пробку нетрудно сделать самому. Нижнюю поверхность ее тоже необходимо защитить асбестовой шайбой, а боковую - обмоткой. Правда, одну и ту же деревянную пробку удастся использовать лишь несколько раз. Перед каждым опытом ее придется подгонять к отверстию, осторожно постукивая по ней молотком. Стеклянную трубку нужно уплотнить в отверстии деревянной пробки с помощью кусочка резинового шланга.

Некоторые читатели, вероятно, смогут предложить и свои собственные усовершенствования. Но в любом случае необходимо вначале проверить полностью собранную установку, чтобы исключить возможность утечки горючих газов и паров в тех местах, где соединения недостаточно надежны. Для этого проведем "холостой опыт", т. е. опыт с пустым, не заполненным углем или древесиной перегонным кубом.

В качестве перегонного куба в крайнем случае годится колба из тугоплавкого стекла, но ее можно нагревать только до $500 \pm C$. Кроме того, после опыта колба настолько загрязнится, что ее едва ли удастся хорошо отмыть.

Теперь нам понадобится мощный источник тепла, позволяющий нагреть куб до требуемой температуры. Процесс осуществляется полностью только при температуре около $500 \pm C$, то есть при нагревании железа до красного каления. В крайнем случае можно нагревать до $350-400 \pm C$, однако при этом процесс происходит лишь частично. Тепла, которое дает обычная горелка Бунзена, для этого не хватит, потому что оно расходуется на всю относительно большую поверхность перегонного куба. Стальной сосуд вместимостью около 1 л можно довести до требуемой температуры хотя бы в нижней его части путем длительного нагревания на кухонной газовой плите как можно более сильным пламенем. Можно нагревать и паяльной горелкой - в начале при полностью открытом подводе газа без подачи воздуха, а затем большим пламенем при умеренной поступлении воздуха. Наконец, подойдет и плита, которую топят углем. В этом случае тоже необходимо сильно нагревать сосуд непосредственно голым пламенем. Если сосудом для полукоксования служит стеклянная колба, то рекомендуется поставить ее в большую кастрюлю, дно которой покрыто слоем песка высотой около 1 см. Тогда колба не должна разбиться.

В качестве холодильника лучше всего взять обыкновенную, не слишком тонкую стеклянную трубку, плотно обвитую спиралью из тонкой свинцовой трубки. Через свинцовый змеевик во время опыта нужно непрерывно пропускать воду.

Ни холодильник Либиха (прямой), ни шариковый холодильник применять в установке для полукоксования не стоит: они так сильно загрязнятся, что их потом не отмыть. По той же причине в качестве приемника возьмем не слишком дорогую широкогорлую коническую колбу (колбу Эрленмейера) или молочную бутылку на 250 мл. Закроем приемник резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из них должна входить охлаждаемая стеклянная трубка, выходящая из перегонного куба. В другое отверстие вставим более тонкую, согнутую под прямым углом стеклянную трубку для отвода горючих газов и паров.

Приемник поместим в баню, через которую во время опыта будем все время пропускать холодную воду. Теперь, когда все приготовления закончены - для этого, разумеется, пришлось потрудиться - приступим к первому опыту.

Сухая перегонка древесины

Лучшая древесная смола получается из как можно более сухой буковой древесины. Из других лиственных пород образуются более или менее подобные продукты, тогда как древесина хвойных

пород из-за высокого содержания в ней природной смолы дает при перегонке смолу несколько иного состава.

Лучше всего нам удастся воспроизвести перегонку буковой древесины в промышленности, если мы возьмем тщательно высушенные куски дерева из старой мебели. Попробуем, например, использовать для этой цели остатки старого прабабушкиного комода, который отец только что разломал и выбросил. Кусок дерева измельчим - расколем и распилим его на кубики с длиной ребра около 1 см или щепки размером 1,5-2 см - и заполним ими свой перегонный куб.

Теперь соберем установку и включим нагрев и охлаждение. Уже через довольно короткий промежуток времени, осторожно вдыхая пары, мы почувствуем на выходе из трубки для отвода газа специфический запах паленой древесины. Этот запах, пожалуй, нельзя назвать неприятным. Вскоре в приемнике появляются первые капли дистиллята. Из отводной трубки выходят только газы [в основном, диоксид углерода (углекислый газ) и метан]. Если поднести к отверстию этой трубки горящую спичку, их можно поджечь. В дальнейшем коксовые газы будут все время гореть сами светящимся пламенем. Поскольку они имеют сильный запах и содержат диоксид углерода, помещение необходимо все время хорошо проветривать.

Перегонка занимает не менее часа. В конце опыта нужно нагревать очень сильно, чтобы древесина обуглилась полностью. В это время отгоняется, в основном, древесная смола, образующая в приемнике белый дым. Дистиллят расслаивается на коричневатую водную жидкость в смолу. Когда перегонка прекратится, закончим опыт. Перегонный куб откроем только после охлаждения, потому что сильно нагретый древесный уголь при соприкосновении с воздухом легко самовоспламеняется.

Из 100 г древесины получается около 35 г древесного угля и 45 мл дистиллята, а остальная часть древесины превращается в газы.

Разотрем древесный уголь в порошок и насыплем в склянку. Он еще пригодится нам для обесцвечивания растворов. Именно так его используют и в промышленности, прежде всего в производстве сахара.

Из дистиллята выделим древесную смолу (деготь). Для этого после отстаивания осторожно отделим и отфильтруем водный слой. При испытании лакмусовой бумажкой он обнаруживает сильноокислую реакцию. Это объясняется присутствием в нем 10-12 % уксусной кислоты. Именно поэтому полученное вещество называют древесным уксусом. Кроме того, в нем содержатся метанол - от 2 до 4 %, малое количество ацетона (пропанона) и другие вещества. Состав древесной смолы очень сложен. Она находит разнообразное применение, например, ею смолят лодки и пропитывают древесину (железнодорожные шпалы, деревянные бруски для покрытия проезжей части мостов и т. д.) с целью защиты от гниения. Перегонкой можно разделить древесную смолу на жидкое креозотовое масло и древесный пек, которые тоже используются в народном хозяйстве. Например, колбасы при обработке парами креозота "копятся" и тем самым предохраняются от порчи.

Березовый деготь служит для пропитки натуральной кожи и придает ей своеобразный запах.

Для дальнейшей переработки нальем древесный уксус в колбу и соединим ее с дефлегматором. В верхнее отверстие дефлегматора вставим термометр для измерения температуры паров, а отводную трубку соединим с холодильником, необходимым для конденсации паров. Можно взять холодильник Либиха или снова стеклянную трубку с наружным свинцовым змеевиком. Осторожно нагреем колбу на водяной бане. Приемником вначале может служить маленькая пробирка. При 80-85 ±С медленно отгоняется несколько капель прозрачной жидкости. Она состоит преимущественно из ядовитого метанола, который кипит уже при 64,7 ±С, малого количества ацетона и других веществ. Плотнo закроем пробирку пробкой - полученный "древесный спирт" нам еще понадобится.

Когда при 85 ±С ничего уже больше не отгоняется, уберем водяную баню и остаток в колбе на асбестированной сетке нагреем горелкой Бунзена до кипения. Через некоторое время отгоняется вода и уксусная кислота, а растворенные в древесном уксусе составные части смолы (фенолы, креозот) остаются. Когда отгонится приблизительно три четверти жидкости, закончим перегонку. К дистилляту будем понемногу добавлять известь до тех пор, пока он не перестанет окрашивать лакмусовую бумажку в красный цвет. При этом известь реагирует с уксусной кислотой с образованием хорошо растворимого этаната (ацетата) кальция, то есть кальциевой соли уксусной кислоты. Раствор профильтруем и осторожно упарим до получения упомянутой соли в виде серого порошка. Слишком сильно нагревать нельзя, потому что иначе этанат кальция преждевременно разложится. В технике эту соль называют серым древесноуксусным порошком. Сохраним этанат кальция и позднее используем его для получения уксусной кислоты и ацетона. Кто не хочет предварительно перегонять древесный уксус, может сразу

нейтрализовать его известью и упарить. В этом случае полученный порошок будет довольно сильно загрязнен фенолами.

В промышленности уксусную кислоту сейчас уже не выделяют обходным путем через ее кальциевую соль, а непосредственно извлекают органическими растворителями, которые не смешиваются с водой. При встряхивании с таким растворителем уксусная кислота из водного раствора переходит в слой добавленного растворителя.

Полукоксование бурого угля

В следующем опыте заполним сосуд для коксования кусочками бурого угля размером в горошину - для этого надо измельчить брикеты. По возможности будем нагревать еще сильнее, чем при сухой перегонке древесины. В остальном же опыт полностью сходен с предыдущим. Вскоре появится характерный запах коксующегося угля. Так же как и в предыдущем опыте, газы можно сначала поджечь, а потом они будут гореть сами. Наряду с метаном, диоксидом углерода и аммиаком (в присутствии аммиака можно убедиться с помощью стеклянной палочки, предварительно погруженной в концентрированную соляную кислоту) они содержат малое количество ядовитого оксида углерода.

В приемнике собирается коричневатая жидкость - подсмольная вода, коричневатая-черная смола и сырой парафин. Последний осаждается на стенках приемника желто-коричневым слоем. Из 250 г бурого угля получается 15-25 г смолы и сырого парафина и около 40 мл подсмольной воды.

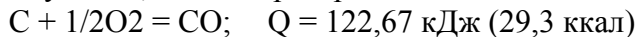
Сосуд для коксования мы и на этот раз откроем только когда он совсем остынет, чтобы предотвратить возможное самовоспламенение. В сосуде остается так называемый буроугольный полукокс. Как мы уже знаем, в отличие от каменноугольного кокса и буроугольного высокотемпературного кокса, он хрупок и поэтому не годится для выплавки чугуна. Однако это превосходное топливо, используемое в специальных печах для отопления помещений, а также на электростанциях. Кроме того, в газогенераторах Винклера из него получают газы, применяемые в химическом синтезе и в качестве топлива.

Дистиллят с помощью декантации разделим на подсмольную воду и смесь смолы с парафином, которую можно выскрести ложкой.

В подсмольной воде, которую мы используем для следующих опытов, содержатся, прежде всего, фенолы. Добавив к ней двойной объем этанола (годится и денатурат), можно в значительной мере отделить фенолы, так как они, в отличие от углеводов, хорошо растворяются в спирте. В оставшейся мягкой массе наряду с небольшим количеством спирта содержатся, в основном, жидкие и твердые углеводороды парафинового ряда (алканы). Фракционированной перегонкой из нее можно получить бензин, среднее масло, мягкий и твердый парафин. Можно использовать эту смесь и без предварительного разделения. Позднее мы будем окислять ее с целью получения жирных кислот.

Итак, как мы уже убедились, полукоксование и коксование бурого угля при высокой температуре дают горючие газы, смолу и полукокс или, соответственно, высокотемпературный кокс.

Несмотря на огромные объемы современных коксовых печей, коксовых газов явно не хватает для того, чтобы полностью обеспечить горючим газом промышленность. Поэтому на многих предприятиях, где перерабатывается уголь, из него в результате неполного окисления получают так называемый воздушный, или генераторный газ:

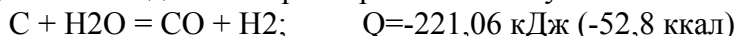


Этот газ, который, разумеется, содержит и неизменный азот воздуха, затем сжигают:



Неполное сгорание угля с образованием оксида углерода - "угарного газа", CO - независимо от нашего желания всегда может происходить в любой печи, если она не вовремя закрыта. Угарный газ очень ядовит, отравление им приводит к несчастным случаям.

В промышленности сырой бурый уголь или полукокс газифицируют в крупных газогенераторах. В наши дни для этого применяются аппараты непрерывного действия. В той зоне газогенератора, куда подается воздух, вначале уголь сгорает полностью с образованием диоксида углерода CO₂. В расположенном выше слое угля, нагретом сверх 1000 ±С, CO₂ вследствие недостатка кислорода восстанавливается до CO. Весь процесс в целом происходит самопроизвольно, так как неполное сгорание углерода по приведенному выше уравнению тоже осуществляется с выделением тепла. Этого тепла достаточно для того, чтобы поддерживалась требуемая высокая температура угля. Напротив, образование водяного газа требует дополнительного подвода тепла. Водяной газ образуется при действии водяного пара на раскаленный уголь:

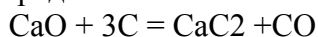


Водяной газ в настоящее время производится тоже, в основном, на установках непрерывного действия, причем благодаря подаче чистого кислорода часть угля сгорает, так что общий тепловой эффект положителен. Водяной газ - это смесь оксида углерода с водородом, которая может содержать и диоксид углерода. Для обычного отопления водяной газ слишком дорог. Ввиду высокой теплоты сгорания его применяют для получения очень высоких температур (для сварки), а также в качестве ценной добавки к бытовому газу. Водяной газ служит одним из важнейших видов сырья в промышленном органическом синтезе. В качестве так называемого синтез-газа он применяется для получения бензина и метанола. Кроме того, из водяного газа получают водород для синтеза аммиака.

КАРБИД ВСЕ ЕЩЕ НУЖЕН

Все мы знакомы с карбидом кальция. При действии воды он образует горючий газ, используемый для так называемой автогенной сварки. В былые времена газовые лампы, заряженные карбидом, использовались в велосипедных фонарях и даже в мотоциклах и автомобилях. Сейчас такие лампы стали музейными экспонатами.

Формула карбида кальция - CaC_2 . Он образуется из негашеной извести и кокса при температуре порядка $2000 \pm \text{C}$:



Получение карбида кальция

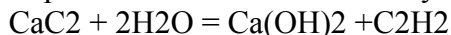
В химическом кружке при наличии маленькой электродуговой печи, а также требуемого источника тока можно получить немного карбида кальция. В маленький графитовый тигель или в углубление, выдолбленное в толстом угольном электроде, поместим смесь равных (по массе) количеств оксида кальция (негашеной извести) и кусочков кокса размером с булавочную головку. Избыточный уголь при действии кислорода воздуха сгорит. Схема опыта показана на рисунке.

Верхний электрод приведем в соприкосновение со смесью, создавая электрическую дугу. Смесь проводит ток благодаря кусочкам угля. Пусть дуга горит 20-30 минут при наибольшем возможном токе. Глаза нужно защитить от яркого света очками с очень темными стеклами (очки для сварки).

После остывания смесь превращается в расплав, который, если опыт прошел успешно, содержит маленькие кусочки карбида. Чтобы проверить это, полученную массу поместим в воду и соберем образующиеся пузырьки газа в пробирке, перевернутой вверх дном и заполненной водой.

Если же электродуговой печи в лаборатории нет, то легко можно получить газ из имеющегося в продаже карбида кальция. Заполним газом несколько пробирок - полностью, наполовину, на одну треть и т. д. Заполнять газом более широкие сосуды, например стаканы, нельзя, потому что вода вытечет из них, и в стаканах получатся смеси газа с воздухом. При их воспламенении, как правило, происходит сильный взрыв.

Карбид кальция взаимодействует с водой по уравнению:



Наряду с гидроксидом кальция (гашеной известью) эта реакция приводит к образованию этина - ненасыщенного углеводорода с тройной связью. Благодаря этой связи этин проявляет высокую реакционную способность.

Исследование этина

Докажем присутствие в этине (ацетилене) ненасыщенной связи с помощью реактива Байера или бромной воды. Для этого поместим реактив в пробирку и пропустим через него этин. Его мы получим в другой пробирке из нескольких кусочков карбида кальция. Эту пробирку закроем резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из них заранее вставим стеклянную трубку с изогнутым концом - он должен быть погружен в пробирку с реактивом. В другое отверстие вставим капельную воронку и кран ее вначале закроем. Можно взять вместо нее и простую стеклянную воронку, заменив кран зажимом, как при получении метана. В воронку нальем воду и, осторожно приоткрывая кран, будем медленно, по каплям, добавлять ее к карбиду. Ввиду взрывоопасности этина проведем опыт вблизи от открытого окна или в вытяжном шкафу. Вокруг ни в коем случае не должно быть открытого пламени или включенных нагревательных приборов.

Этин в чистом состоянии представляет собой газ со слегка одурманивающим запахом. Этин, полученный из технического карбида, всегда загрязнен неприятно пахнущими ядовитыми примесями фосфористого водорода (фосфина) и мышьяковистого водорода (арсина). Смеси этина с воздухом, содержащие от 3 до 70 % этина, взрывоопасны. Этин очень легко растворяется в ацетоне. В виде такого раствора его можно хранить и перевозить в стальных баллонах (Чистый этин почти не обладает запахом. Смеси его с воздухом взрываются от искры в более широком интервале концентраций этина - от 2,3 до 80,7 %. - Прим. перев.).

Этин можно превратить в очень многие соединения, которые, в частности, приобрели большое значение для производства пластмасс, синтетического каучука, лекарств и растворителей. Например, при присоединении к этину хлористого водорода образуется винилхлорид (хлористый винил) - исходное вещество для получения поливинилхлорида (ПВХ) и пластмасс на его основе. Из этина же получают этаналь, с которым мы еще познакомимся, а из него - многие другие продукты.

В ГДР самым крупным производителем и одновременно потребителем этина является комбинат синтетического бутадиенового каучука в Шкопау. Почта 90 % из 400 продуктов этого гигантского предприятия получается полностью или частично из этина. Кроме того, большие количества карбида кальция выпускают азотный завод в Пистернице и электрохимический завод в Гиршфельде. В 1936 г. на территории, где ныне находится ГДР, производилось 206000 т карбида. В 1946 г. производство снизилось до 30000 т, но уже в 1951 г. повысилось до 678 000 т, а в 1955 г. превысило 800 000 т. С 1972 г. только упомянутый комбинат синтетического каучука получает ежегодно более 1 млн. т. карбида.

Эти цифры свидетельствуют об огромном значении карбида кальция и связанных с ним процессов.

В будущем технология, основанная на применении карбида, станет все больше вытесняться более выгодным нефтехимическим производством, созданным в ГДР в Шведте и Лёйне-2. Главным недостатком карбидного метода получения этина является исключительно большой расход электроэнергии. В самом деле, на комбинате в Шкопау только одна современная карбидная печь "съедает" от 35 до 50 мегаватт. А ведь там работают целые батареи таких печей! На производство карбида кальция в ГДР тратится более 10% всей добываемой электроэнергии.

НЕКОТОРЫЕ ИЗ 800000 СОЕДИНЕНИИ

Молодой немецкий химик, профессор Фридрих Вёлер в 1828 г. впервые получил органическое соединение - мочевины - путем синтеза из неорганических исходных веществ. В середине прошлого века шведский химик Якоб Берцелиус синтезировал уже более 100 различных органических соединений. (Нельзя не упомянуть здесь и других основоположников органического синтеза. В 1842 г. русский химик Н. Н. Зинин впервые синтезировал анилин, который раньше получали только из растительного сырья. В 1845 г. немецкий химик Кольбе синтезировал уксусную кислоту, в 1854 г. француз Бертло - жиры, в 1861 г. А. М. Бутлеров - сахаристое вещество. Интересные сведения о жизни и деятельности этих ученых содержатся, в частности, в книге К. Манолова "Великие химики". Т. 1 и 2. Пер. с болг. (М., Изд. "Мир", 1976), - Прим. перев.)

С тех пор тысячи химиков во всех странах в результате настойчивого и тяжелого труда создали или выделили из природных источников множество новых органических веществ. Они исследовали их свойства и опубликовали результаты своих работ в научных журналах.

К началу XX в. было исследовано уже около 50 000 различных органических соединений, большей частью полученных путем синтеза. К 1930 г. число их выросло до 300000, а в настоящее время число полученных в чистом виде и не следованных органических соединений, по-видимому, намного превышает 800 000. Тем не менее возможности еще далеко не исчерпаны. Каждый день во всем мире находят и исследуют все новые и новые вещества.

Большинство органических соединений не нашло практического применения. Многие из них знакомы по личному опыту лишь очень узкому кругу химиков. Несмотря на это, затраченный труд был отнюдь не напрасным, так как некоторые вещества оказались ценными красителями, лекарствами или материалами нового типа. Нередко бывает, что вещество, которое известно уже несколько десятков лет и давно описано в научной литературе, неожиданно приобретает большое практическое значение. Например, недавно открыта активность некоторых сложных соединений по отношению к насекомым-вредителям. Вполне вероятно, что и другие соединения, которые до сих пор упоминаются только в старых, покрытых пылью научных журналах, в ближайшее же время найдут применение как красители, лекарственные средства или в какой-либо другой области. Не исключено даже, что они приобретут исключительное значение в народном хозяйстве.

Теперь самостоятельно получим и исследуем несколько веществ, особенно важных в промышленности.

ВИННЫЙ СПИРТ И ЕГО РОДСТВЕННИКИ

Система прежде всего! Вступая в мир органической химии, можно сразу же заблудиться, если предварительно не ознакомиться с классами органических соединений и основами языка органической химии. В самом деле, ведь большинство органических веществ можно разделить на группы со сходным строением и подобными свойствами. Химики, используя латинские и греческие корни, и, кроме того, в значительной мере выдуманную ими абракадабру, создали такую хорошо продуманную систему

названий, которая сразу же подсказывает специалисту, к какому классу следует отнести те или иные вещества. Одна беда: наряду с названиями по единым правилам международной номенклатуры для многих соединений до сих пор употребляются их собственные названия, связанные с происхождением этих соединений, их наиболее примечательными свойствами или другими факторами. Поэтому для многих соединений в этой книге придется приводить несколько названий.

Мы уже знакомы с насыщенными и ненасыщенными углеводородами. Насыщенные углеводороды называются алканами, ненасыщенные с двойной связью - алкенами, а с тройной - алкинами. Нам известно, что эти углеводороды, если расположить их в порядке увеличения числа атомов углерода, образуют гомологические ряды.

Наряду с углеводородами большое значение имеют такие органические соединения, которые содержат еще кислород. Рассмотрим сначала три ряда кислородсодержащих органических соединений:

алканола (спирты)

алканолали (альдегиды)

алканоевые кислоты (прежнее название - карбоновые кислоты)

Производными метана являются следующие соединения:

$\text{CH}_3\text{-OH}$ H-CHO H-COOH

метанол метаналь метановая кислота

(метиловый спирт) (формальдегид, (муравьиная кислота) муравьиный альдегид)

Производными этана являются следующие представители этих трех классов соединений:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\text{CH}_3\text{-CHO}$ $\text{CH}_3\text{-COOH}$ этанол этаналь этановая кислота

(этиловый спирт) (ацетальдегид, (уксусная кислота) уксусный альдегид) Точно так же для всех последующих углеводородов известны родственные

или кислородсодержащие соединения. В общем виде производным любых углеводородов соответствуют формулы:

R-OH R-CHO R-COOH

алканол алканаль алкановая кислота

(спирт) (альдегид) (карбоновая кислота)

Число возможных соединений этих трех классов резко увеличится, если мы учтем, что у высших углеводородов каждый изомер образует различные кислородные соединения. Так, бутану и изобутану соответствуют разные спирты - бутиловый и изобутиловый:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ бутан бутанол-1 (бутиловый спирт) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH}$ 2-метилпропан 2-метилпропанол-1 (изобутан) (изобутиловый спирт)

Кроме того, появляются еще дополнительные изомеры, вследствие того, что характерные кислородсодержащие группы, например, спиртовая группа OH могут быть связаны либо с крайними цепи, либо с одним из промежуточных атомов углерода. Примерами могут служить пропиловый и изопропиловый спирты:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$,

пропан пропанол-1 пропанол-2 (пропиловый спирт) (изопропиловый спирт)

Группы, характерные для классов соединений, называются функциональными группами. К числу таких групп относится, например, гидроксильная группа OH алканолов и карбоксильная группа COOH карбоновых кислот. Позднее мы познакомимся с некоторыми примерами функциональных групп, содержащих не кислород, а другие элементы. Изменение функциональных групп и введение их в молекулы органических веществ, как правило, является главной задачей органического синтеза.

Разумеется, в одной молекуле и одновременно может быть несколько одинаковых или разных групп. Мы узнаем о нескольких представителях и этого ряда веществ - соединений с несколькими функциями.

Однако, довольно теории! Приступим, наконец, к опытам - получим указанные выше кислородсодержащие производные метана и этана, осуществим их превращения и исследуем их свойства. Эти соединения, названия которых нам давно известны, имеют очень большое значение для химической технологии. Пусть же они помогут нам познакомиться с основами промышленного органического синтеза, хотя мы и не сможем непосредственно воспроизвести промышленный способ их производства. Кроме того, они дадут нам представление о важнейших свойствах классов соединений.

Исследование метанола

При сухой перегонке древесины мы уже получили несколько капель неочищенного метанола (метиловый спирт). В настоящее время подавляющая часть метанола получается путем синтеза из водяного газа:

$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$

Составные части водяного газа соединяются с образованием метанола. Кроме того, в незначительном количестве образуются и высшие спирты. Этот процесс требует температуры $400 \pm \text{C}$, давления 200 ат и ускоряется в присутствии оксидных катализаторов.

Метанол служит растворителем и промежуточным продуктом в производстве красителей. Но главным потребителем его является производство пластмасс, для которого нужны большие количества метанала (формальдегида). Метаналь же получается при окислении метанола кислородом воздуха. В промышленности смесь паров метанола и воздуха при $400 \pm \text{C}$ пропускают над медным или серебряным катализатором.

Чтобы смоделировать этот процесс, согнем в спираль кусочек медной проволоки диаметром 0,5-1 мм и щипцами внесем его в несветящуюся зону пламени горелки Бунзена. Проволока раскалется и покрывается слоем оксида меди (II). Поместим полученный нами метанол (10 капель) в достаточно широкую пробирку и опустим в него раскаленную медную спираль. Вследствие нагревания метанол испаряется и под влиянием катализатора - меди - соединяется с кислородом с образованием метанала (мы узнаем его по характерному резкому запаху). При этом поверхность медной проволоки восстанавливается. Реакция происходит с выделением тепла. При больших количествах паров метанола и воздуха медь остается разогретой до тех пор, пока реакция не завершится. Отметим, что метанол очень ядовит! Поэтому не будем проводить опыт с большими количествами.

Даже маленький глоток метанола может вызвать полную потерю зрения, а иногда и смерть. Поэтому метанол всегда нужно хранить так, чтобы ни в коем случае никто не мог по ошибке выпить его. Впрочем, метанол наряду с другими соединениями специально добавляют в малом количестве к спирту, который используется для горения, с целью его денатурации. Поэтому денатурированный спирт тоже ядовит!

Опыты с метаналем

Следующие опыты проведем с продажным формалином. Формалин-это 35-40 %-ный раствор метанала (формальдегида) в воде. Обычно он содержит еще малое количество непрореагировавшего ядовитого метанола. Сам метаналь вызывает свертывание белков и, следовательно, тоже является ядом.

Проведем ряд простых опытов. В пробирке или маленькой колбочке упарим несколько миллилитров формалина. Получится белая труднорастворимая масса, пробу которой мы затем нагреем в другой пробирке. При этом она улетучится, и по запаху чувствуется, что опять образовался метаналь. В чистом состоянии метаналь представляет собой газ, который при обычном давлении и $-19 \pm \text{C}$ превращается в жидкость. Уже на холоду и в еще большей степени при легком нагревании или в присутствии кислот метаналь начинает полимеризоваться. При этом множество его молекул соединяется друг с другом и образует длинные цепи параформа:

...CH₂-O-CH₂-O-CH₂-O-CH₂-O...

Сильное нагревание приводит к обратному превращению параформа в метаналь.

Полимеризация характерна для многих алканалей и свидетельствует о присутствии в них ненасыщенной связи. Реакции полимеризации лежат в основе получения многих пластмасс. Метаналь постепенно полимеризуется и в растворе с образованием все более длинных цепных молекул. Такой полимеризованный формалин можно регенерировать путем нагревания параформа и поглощения выделяющихся при этом паров метанала водой.

Метаналь и другие алканали (альдегиды) дают с так называемым реактивом Шиффа характерную цветную реакцию, которая может служить для их распознавания. Приготовим реактент, взяв на кончике скальпеля немного красителя фуксина и растворив его в нескольких миллилитрах теплой дистиллированной воды. К этому раствору порциями, до обесцвечивания, будем добавлять водный раствор сернистой кислоты. Нальем в пробирку несколько миллилитров полученного таким образом реактива, добавим несколько капель раствора метанала и перемешаем. Вскоре появится фиолетовое окрашивание. Проведя ряд опытов с все более разбавленным раствором метанала, мы можем убедиться в чувствительности этой качественной реакции.

Нальём в пробирку несколько миллилитров реактива Фелинга, который можно приготовить, смешав равные количества следующих исходных растворов:

Исходный раствор Фелинга № 1: 7 г сульфата меди (II) в 100 мл дистиллированной воды

Исходный раствор Фелинга № 2: 37 г сегнетовой соли и 10 г едкого натра в 100 мл дистиллированной воды

Сам реактив Фелинга очень неустойчив, а исходные растворы можно хранить. В готовом виде эти растворы иногда можно приобрести в аптеках.

Теперь к готовому реактиву Фелинга добавим около 1 мл раствора метанала и нагреем до кипения. При этом выделяется элементарная медь, которая образует на стенках пробирки красивый зеркальный налет (медное зеркало). Надо только предварительно обезжирить пробирку хромовой смесью. Другие алканы образуют кирпично-красный осадок оксида меди (I).

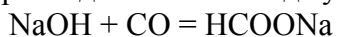
Вместо реактива Фелинга можно использовать и аммиачный раствор соли серебра. К разбавленному (приблизительно 2 %-ному) раствору нитрата серебра будем постепенно приливать разбавленный водный раствор аммиака - точно до того момента, пока выпавший вначале осадок не растворится снова. В пробирку, тщательно вымытую хромовой смесью и ополоснутую несколько раз дистиллированной водой, нальем 2 мл приготовленного раствора соли серебра и 5-8 мл раствора метанала и осторожно нагреем эту смесь, лучше всего на водяной бане. На стенках пробирки образуется отчетливое зеркало, а раствор благодаря выпавшим мельчайшим частицам серебра приобретает интенсивную черную окраску.

Алканы (альдегиды) очень легко окисляются, в результате чего образуются, как правило, алкановые (карбоновые) кислоты. Таким образом, по отношению к окислителям они ведут себя как восстановители. Например, алканы восстанавливают соль двухвалентной меди до оксида меди (I) или даже до элементарной меди. Аммиачный раствор соли серебра они восстанавливают с выделением металлического серебра. Эти реакции являются общими для алканов и других восстановителей, например для виноградного сахара, о котором мы поговорим позднее.

При действии других окислителей алканы тоже окисляются с образованием алкановых кислот, а иногда даже до диоксида углерода и воды. В пробирку к нескольким миллилитрам раствора метанала осторожно добавим 10 %-ный раствор пероксида (перекиси) водорода. Затем нагреем смесь и подержим в парах над пробиркой увлажненную синюю лакмусовую бумажку. Ее покраснение говорит о том, что в пробирке образовалась метановая (муравьиная) кислота.

Исследуем метановую кислоту

Метановая (муравьиная) кислота - простейшая органическая кислота. В технике ее получают присоединением оксида углерода к гидроксиду натрия под давлением. По уравнению



при этом образуется натриевая соль муравьиной кислоты - метанат натрия, или формиат натрия. Она служит промежуточным продуктом при получении других соединений и находит применение в текстильном и кожевенном производстве. Метановая кислота обладает сильным дезинфицирующим и консервирующим действием, поэтому ее используют для предохранения от порчи пищевых продуктов и силоса. Некоторые применяемые при силосовании препараты представляют собой, в основном, раствор метановой кислоты.

С метановой кислотой, приобретенной в магазине, проведем следующие опыты. (Осторожно! Концентрированная метановая кислота ядовита и разъедает кожу!)

В пробирку нальем 5 мл разбавленной серной кислоты и добавим раствор перманганата калия - столько, чтобы жидкость была сильно окрашена. После этого добавим еще 5 мл приблизительно 80 % метановой кислоты. При нагревании смесь обесцвечивается вследствие восстановления перманганата до сульфата марганца (II). При этом метановая кислота окисляется до диоксида углерода и воды.

В последующих пробирочных опытах проверим, растворяются ли в 60 % метановой кислоте магний, цинк, железо и никель. Активные металлы реагируют с метановой и другими органическими кислотами с образованием солей и выделением водорода. Таким образом, органические кислоты ведут себя совершенно аналогично неорганическим, но, как правило, они слабее.

Концентрированная серная кислота и некоторые катализаторы разлагают метановую кислоту на оксид углерода CO и воду. Нагреем 1 мл безводной метановой кислоты с избытком концентрированной серной кислоты в пробирке, закрытой резиновой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка. Из этой трубки улетучивается газ, который при поджигании горит бледно-голубым пламенем. Это ядовитый оксид углерода (угарный газ), с которым мы уже знакомы. Из-за связанной с этим опасности опыт нужно проводить в вытяжном шкафу или на открытом воздухе.

В заключение надо еще отметить, что метановая кислота и ее соли часто встречаются в природе. Как видно уже по ее второму названию (муравьиная), эта кислота входит в состав ядовитых выделений муравьев. Кроме того, она обнаружена в выделениях пчел, в крапиве и т. д.

Опыты с этанолом

Итак, мы познакомились с метанолом, метаналем и метановой кислотой. Подобные им соединения, содержащие два атома углерода, имеют наибольшее значение в технике.

Этанол (этиловый спирт), который обычно называют просто спиртом, образуется при так называемом спиртовом брожении. Многие виды сахаров, а также продукт осахаривания крахмала в присутствии солода расщепляются под действием микроскопически маленьких дрожжевых грибков в образованием спирта и углекислого газа. Каждый, кто хоть раз видел, как бродит фруктовый сок, наблюдал интенсивное выделение углекислого газа из отводной трубки. А то, что в полученном вине действительно содержится спирт, легко заметить по поведению человека, который это вино выпьет.

Поскольку спиртовое брожение может происходить самопроизвольно, разбавленный спирт известен людям с древнейшего времени как возбуждающий напиток. О губительных же последствиях пьянства едва ли нужно говорить. В особенности молодежи следует полностью отказаться от употребления спиртных напитков.

Содержание спирта при брожении растворов сахара и фруктовых соков колеблется в широких пределах. Однако, поскольку при высокой концентрации спирта дрожжевые грибки не могут существовать, путем брожения можно получить не более чем 15 %-ный спирт. Водку и более концентрированный спирт получают из разбавленных растворов путем перегонки. Проведение такой перегонки по закону разрешается только на государственных ликерно-водочных заводах. Получение же хотя бы самого малого количества спирта частными лицами, пусть даже для химических опытов, строго запрещено законом.

Пищевой спирт и спирт для косметических целей вырабатывается только из зерна (Для этой цели используется также картофельный крахмал. - Прим. перев.). Крахмал сначала превращают в сахар, который затем сбраживают в спирт. Технический спирт получается в больших количествах в результате брожения сульфитного щелока, то есть из отходов целлюлозно-бумажного производства. Все большая часть технического спирта - незаменимого растворителя и исходного вещества в органическом синтезе - в настоящее время производится синтетическим путем из карбида кальция через этин и этаналь (Наиболее совершенным способом получения этанола является его синтез из этена (этилена) путем присоединения к нему воды в присутствии катализатора. Прим. перев.).

Чистый спирт поступает в продажу под названием спирт-ректификат. Он содержит 4-6 % воды. Так как ректификат дорого стоит, мы используем его лишь в немногих опытах. В тех случаях, когда это не будет оговорено, удовольствуемся намного более дешевым денатуратом, который, как нам хорошо известно, применяется в качестве горючего. Это тоже 95 %-ный спирт, но, чтобы он не был пригоден для питья, к нему добавлены ядовитые и имеющие неприятный вкус или запах вещества (метанол, пиридин, эфир фталевой кислоты).

Поскольку впереди нас еще ждут самые разнообразные опыты со спиртом, пока ограничимся только двумя. Во-первых, мы можем легко доказать присутствие воды в ректификате. Нагреем в тигле несколько кристалликов сульфата меди до образования бесцветной безводной соли. Затем щепотку полученной соли добавим к пробе спирта и встряхнем. Наличие воды обнаруживается по голубому окрашиванию раствора. Безводный спирт, называемый также абсолютным спиртом, можно получить только при обработке специальными осушителями.

Денатурат служит хорошим горючим для спиртовок и туристских примусов. В последнее время он применяется даже в качестве ракетного топлива. Правда, в кемпингах его постепенно вытесняет пропан, который доставляют в маленьких стальных баллонах.

Предпринимается также немало попыток изготовить так называемый "сухой спирт". Различные его сорта, как правило, совсем не содержат спирта. Мы тоже можем перевести спирт в полутвердое состояние, растворив при перемешивании в 20 мл денатурата около 5 г мыльной стружки. Получается студенистая масса, которую можно разрезать на куски. Как и жидкий спирт, она горит бледно-голубым пламенем.

Получение этанала

При окислении этанола образуется этаналь (уксусный альдегид) и далее этановая кислота (уксусная кислота). Сильные окислители сразу превращают этаналь в уксусную кислоту. К тому же результату приводит и окисление кислородом воздуха под влиянием бактерий. Мы легко сможем убедиться в этом, если немного разбавим спирт и оставим его на некоторое время в открытой чашке, а затем проверим реакцию на лакмус. Для получения столового уксуса до сих пор используют, в основном, уксуснокислое брожение спирта или низкосортных вин (винный уксус). Для этого спиртовой раствор при интенсивной подаче воздуха медленно пропускают через опилки из буковой древесины. В продажу поступает 5 % или 10 %-ный столовый уксус или так называемая уксусная эссенция, содержащая 40 % уксусной кислоты (В СССР концентрация пищевой уксусной эссенции, поставляемой в торговую сеть, составляет 80 %, а концентрация столового уксуса - 9 %.- Прим. перев.). Для большинства опытов она

нам подойдет. Лишь в некоторых случаях понадобится безводная (ледяная) уксусная кислота, которая относится к числу ядов. Ее можно купить в аптеке или магазине химических реактивов. Она уже при $16,6 \pm C$ затвердевает в кристаллическую массу, похожую на лед. Синтетическим путем уксусную кислоту получают из этина через этаналь.

Неоднократно упоминавшийся этаналь, или уксусный альдегид, - важнейший промежуточный продукт в химической технологии, основанной на использовании карбида кальция. Его можно превратить в уксусную кислоту, спирт или же в бутадиен - исходное вещество для получения синтетического каучука. Сам этаналь производится в промышленности путем присоединения воды к этину. В ГДР на комбинате синтетического бутадиенового каучука в Шкопау этот процесс осуществляется в мощных реакторах непрерывного действия. Сущность процесса заключается в том, что этин вводится в нагретую разбавленную серную кислоту, в которой растворены катализаторы

- соли ртути и другие вещества (Эта реакция открыта русским ученым М. Г. Кучеровым в 1881 г. - Прим. перев). Поскольку соли ртути очень ядовиты, мы не будем сами синтезировать этаналь из этина. Выберем более простой способ - осторожное окисление этанола.

Нальем в пробирку 2 мл спирта (денатурата) и добавим 5 мл 20%-ной серной кислоты и 3 г тонкоизмельченного бихромата калия. Затем быстро закроем пробирку резиновой пробкой, в которую вставлена изогнутая стеклянная трубка. Смесь нагреем малым пламенем до кипения и выделяющиеся при этом пары пропустим через ледяную воду. Образующийся этаналь растворяется в воде, и его можно обнаружить с помощью описанных выше реакций для определения алканалей. Кроме того, раствор проявляет кислую реакцию, потому что окисление легко идет дальше с образованием уксусной кислоты.

Чтобы получить этаналь в больших количествах и более чистым, соберем, руководствуясь рисунком, более сложную установку. Однако этот опыт можно выполнять только в кружке или при наличии у читателя большого опыта. Этаналь ядовит и очень летуч!

Левая часть установки предназначена для пропускания тока диоксида углерода (углекислого газа). Последний необходим для удаления выделяющегося этанала из сферы реакции, прежде чем он окислится дальше до уксусной кислоты. Поместим в колбу кусочки мрамора и будем добавлять к ним малыми порциями разбавленную соляную кислоту. Для этого нужна капельная воронка с длинной отводной трубкой (не менее 25 см). Можно плотно присоединить такую трубку и к обычной капельной воронке с помощью резинового шланга. Эта трубка должна быть все время заполнена кислотой, чтобы Углекислый газ мог преодолеть избыточное сопротивление последующей части установки и не выходил в обратном направлении (Можно использовать и капельную воронку без длинной отводной трубки. В этом случае в пробку, закрывающую колбу с мрамором, нужно вставить еще одну короткую стеклянную трубку. Такую же трубку вставим в пробку, закрывающую капельную воронку, и соединим обе трубки резиновым шлангом. Еще удобнее пользоваться аппаратом Киппа. - Прим. перев.).

Как обеспечить выравнивание давления в приборе для выделения газа, показано на рисунке на стр. 45.

В другой сосуд, который служит реактором, - круглодонную колбу на 250 мл - нальем сначала 20 мл денатурата. Затем растворим 40 г тонкоизмельченного бихромата калия или натрия (Яд!) в 100 мл разбавленной серной кислоты (Добавим 20 мл концентрированной серной кислоты к 80 мл воды.) Ввиду большей плотности серной кислоты обязательно нужно приливать ее к воде, а не наоборот. Серную кислоту всегда добавляют постепенно и только в защитных очках. Ни в коем случае нельзя лить воду в серную кислоту!

Одну треть приготовленного раствора сразу поместим в реактор, а остальную часть - в соединенную с реактором капельную воронку. Вставим в реактор отвод трубки, соединяющей его с устройством для выделения углекислого газа. Эта трубка должна быть погружена в жидкость.

Наконец, особого внимания заслуживает система охлаждения. В трубке, которая под углом отходит вверх от реактора, должны конденсироваться пары спирта и уксусной кислоты. Лучше всего охлаждать эту трубку с помощью наружного свинцового змеевика, пропуская через него проточную воду. В крайнем случае, можно обойтись без охлаждения, но тогда мы получим более грязный продукт. Для конденсации этанала, который кипит уже при $20,2 \pm C$, используем прямой холодильник. Желательно, конечно, взять эффективный холодильник - змеевиковый, шариковый или с внутренним охлаждением. В крайнем случае подойдет и не слишком короткий холодильник Либиха. В любом случае охлаждающая вода должна быть очень холодной. Водопроводная вода годится для этого только зимой. В другое же время года можно пропускать ледяную воду из большого бака, установленного на достаточной высоте. Приемники - две соединенные друг с другом пробирки - охладим, погрузив их в охлаждающую смесь из равных (по массе) количеств измельченного льда или снега и поваренной соли.

Несмотря на все эти меры предосторожности, пары этанала все же частично улетучиваются. Так как этаналь имеет неприятный резкий запах и ядовит, опыт нужно проводить в вытяжном шкафу или на открытом воздухе.

Только теперь, когда установка заряжена и собрана, начнем опыт. Вначале проверим работу прибора для выделения газа, приливая к мрамору малое количество соляной кислоты. При этом установка сразу же заполняется углекислым газом. Если он наверняка проходит через реактор и никаких неплотностей не обнаруживается, приступим собственно к получению этанала. Приостановим выделение газа, включим всю систему охлаждения и нагреем содержимое реактора до кипения. Поскольку теперь при окислении спирта выделяется тепло, горелку можно убрать. После этого снова будем постепенно добавлять соляную кислоту, чтобы через реакционную смесь все время проходил умеренный ток углекислого газа. Одновременно оставшийся раствор бихромата должен медленно поступать из капельной воронки в реактор.

По окончании реакции в каждом из двух приемников содержится по несколько миллилитров почти чистого этанала. Заткнем пробирки ватой и сохраним для следующих опытов на холоду. Длительное хранение этанала нецелесообразно и опасно, так как он слишком легко испаряется и, находясь в склянке с притертой пробкой, может с силой выбивать пробку. В продажу этаналь поступает только в запаянных толстостенных стеклянных ампулах.

Опыты с этаналем

Помимо описанных выше качественных реакций, мы можем провести с малыми количествами этанала ряд других опытов,

В пробирке к 1-2 мл этанала осторожно добавим (в защитных очках и на расстоянии от себя) с помощью стеклянной палочки 1 каплю концентрированной серной кислоты. Начинается бурная реакция. Как только она затихнет, разбавим реакционную смесь водой и встряхнем пробирку. Выделяется жидкость, которая в отличие от этанала не смешивается с водой и кипит только при $124 \pm C$. Она получается в результате соединения трех молекул этанала с образованием кольца:

Этот полимер этанала называется паральдегидом. При перегонке с разбавленными кислотами он превращается снова в этаналь. Паральдегид применяется в медицине в качестве снотворного средства.

В следующем опыте осторожно нагреем малое количество этанала с концентрированным раствором едкого натра. Выделяется желтая "альдегидная смола". Она тоже возникает вследствие присоединения друг к другу молекул этанала. Однако в отличие от паральдегида молекулы этой смолы построены из большого числа молекул этанала.

Другой твердый продукт полимеризации - метальдегид - образуется при обработке этанала на холоду газообразным хлористым водородом. Раньше он находил некоторое применение в качестве твердого горючего ("сухого спирта").

Приблизительно 0,5 мл этанала разбавим 2 мл воды. Добавим 1 мл разбавленного раствора едкого натра или соды и будем нагревать в течение нескольких минут. Мы почувствуем исключительно резкий запах кротонового альдегида. (Проводить опыт в вытяжном шкафу или на открытом воздухе!).

Из этанала в результате присоединения друг к другу двух его молекул образуется вначале альдол, который также является промежуточным продуктом при получении бутадиена. Он содержит одновременно функциональные группы и алканаля, и алканола.

Отщепляя воду, альдол превращается в кротоновый альдегид:

РАСТВОРИТЕЛИ В БЫТУ И ТЕХНИКЕ

В наши дни органические растворители можно найти в любом доме. Кому не приходилось пятновыводителем удалять пятна жира или смолы с одежды? Все лаки, многие клеи, например резиновый, также содержат различные органические растворители. При наличии некоторого опыта можно уже по запаху сказать, какое именно вещество служит в этих смесях растворителем.

Органические растворители требуются почти на любом производстве. Жиры и масла извлекают из растений растворителями. Производство пластмасс, текстильная и лакокрасочная промышленность потребляют растворители в огромных количествах. Так же обстоит дело в производстве лекарственных препаратов и косметики, во многих других отраслях хозяйства.

С некоторыми главными растворителями, например бензином и спиртом, многим наверняка приходилось встречаться. При оценке растворителя играют роль многие факторы. Прежде всего, конечно, важно, какие вещества в нем хорошо растворяются. Так, в спирте прекрасно растворяются многие смолы, лекарственные и косметические средства, тогда как жиры и парафин растворяются в нем очень плохо. Кроме того, при сопоставлении растворителей существенную роль играют их горючесть, температура кипения, токсичность и, не в последнюю очередь, стоимость.

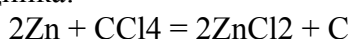
Следующие опыты проведем с несколькими соединениями, которые особенно часто применяются в качестве растворителей.

Тетрахлорметан - негорючий растворитель

Если в метане все четыре атома водорода заместить хлором, то получится тетрачлорметан (четырёххлористый углерод). Тетрахлорметан представляет собой жидкость, которая кипит при $76 \pm C$ и имеет плотность $1,593 \text{ г/см}^3$. Таким образом, он намного тяжелее воды и почти не смешивается с ней. Тетрахлорметан превосходно растворяет смолы, жиры и т. д. и имеет перед другими растворителями большое преимущество: он не горит. Напротив! Его тяжелые пары подавляют пламя, благодаря этому его используют в огнетушителях.

Нальем в чашку немного бензина, спирта или ацетона и на открытом воздухе осторожно подожжем эту горючую жидкость. Если мы добавим теперь несколько миллилитров тетрачлорметана, то огонь погаснет. Следует учесть, что при гашении тетрачлорметаном может образоваться очень ядовитый газ фосген COCl_2 . Поэтому в закрытых помещениях это средство для тушения огня можно применять только с соответствующими предосторожностями. В последнее время заряженные тетрачлорметаном огнетушители выходят из употребления. Вместо него в огнетушителях теперь применяются смешанные бром-хлор- или фтор-хлорпроизводные углеводородов.

В следующем опыте смешаем 2 мл тетрачлорметана с 1,5 г цинковой пыли. Последняя представляет собой очень мелкий порошок, который получается при конденсации паров цинка. К смеси добавим еще столько жженой магнезии или оксида цинка, чтобы получилась паста средней вязкости. Поместим ее на кусок листового железа или в железный тигель и на открытом воздухе нагреем на голом огне до $200 \pm C$. При этом начинается бурная реакция, приводящая к повышению температуры смеси выше $1000 \pm C$. Одновременно выделяется густой дым. Тетрахлорметан и цинк реагируют с образованием хлорида цинка:



Хлорид цинка при высокой температуре испаряется и образует туман, притягивая воду из воздуха.

Другие металлы, особенно железо, тоже медленно реагируют с тетрачлорметаном. Поэтому он способствует коррозии и не годится в качестве растворителя лаков для металла и тому подобных целей.

Тетрахлорметан довольно ядовит. Вдыхание его паров в малых дозах оказывает наркотическое действие, а в больших дозах или при так называемом хроническом отравлении приводит к тяжелым поражениям печени. Поэтому при работе с тетрачлорметаном нужна осторожность! Надежная вентиляция исключит накопление паров тетрачлорметана в воздухе.

Пропанон растворяет жир

Следующим важным представителем группы растворителей является пропанон (ацетон).

При сухой перегонке древесины мы получили кальциевую соль уксусной кислоты - "серый древесноуксусный порошок". Тот, кто не проводил этого опыта, легко может приготовить указанную соль путем нейтрализации разбавленного раствора уксусной кислоты (столового уксуса) карбонатом или гидроксидом кальция.

Для получения ацетона поместим несколько граммов древесноуксусного порошка в пробирку из тугоплавкого стекла. Пробирку закроем резиновой пробкой, в отверстие которой вставлена изогнутая стеклянная трубка. Эту трубку охладим с помощью свинцового змеевика. Приемником может служить пробирка, погруженная в ледяную воду. Из-за огнеопасности продукта отводная трубка должна быть не слишком короткой, чтобы расстояние между пламенем и приемником было как можно больше. Кроме того, учтем, что опыт можно проводить только в вытяжном шкафу или на открытом воздухе.

Сильно нагреем пробирку с порошком горелкой Бунзена. Выделяются пары, и в приемнике конденсируется подвижная жидкость, которая в зависимости от степени чистоты исходной соли имеет окраску от желтой до коричневатой. Она состоит, главным образом из ацетона, применяемого в качестве растворителя жиров:

В превосходных свойствах этого растворителя легко убедиться, растворяя небольшие количества жира, воска, лака и других органических веществ. Многие пластмассы тоже растворяются в ацетоне или по крайней мере набухают в нем. Попробуйте обработать им кусочек целлулоида, полистирола или другой пластмассы. Что и говорить - отличный растворитель, к тому же, в отличие от тетрачлорметана, он не вызывает коррозии. Зато очень легко воспламеняется. Чтобы убедиться и в этом, нальем чуть-чуть в чашку и подожжем, осторожно приближая источник огня.

В чистом состоянии ацетон (пропанон) - бесцветная жидкость, кипящая уже при $56,2 \pm C$ и имеющая своеобразный, не лишенный приятности запах. Раньше его получали большей частью путем сухой перегонки серого древесноуксусного порошка, а в наши дни производят различными методами, в том

числе из уксусной кислоты при пропускании ее паров над катализатором, окислением изопропилового спирта и брожением крахмала под влиянием соответствующих бактерий. В последние годы ацетон получают одновременно с фенолом окольным путем - через стадию образования кумола - из газов нефтехимического производства.

По своему химическому строению ацетон - простейший представитель алканонов (кетонов), родственных алканалам (альдегидам). В то время, как алканали, например метаналь или этаналь, содержат группу $C=O$ на конце молекулы, у алканонов такая группа находится у "внутреннего", т. е. не у крайнего в цепи атома углерода. Алканоны проявляют ненасыщенность в меньшей степени, чем алканали, и поэтому не обнаруживаются с помощью качественных реакций, характерных для алканалей. (Проверить!)

И, наконец, эфир

В заключение рассмотрим эфир, который, помимо его применения в медицине для наркоза, является прекрасным растворителем для жиров и многих других веществ.

Строго говоря, существуют различные простые эфиры, которые так же, как алканали или алканоны, образуют класс соединений со сходными свойствами. Обычный эфир строго должен называться диэтиловым эфиром. Он образуется из двух молекул этанола путем отщепления воды, обычно с помощью концентрированной серной кислоты:

Получим малое количество эфира. Для этого в пробирку нальем около 2 мл денатурата и 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Подберем к пробирке пробку с двумя отверстиями. В одно из них вставим маленькую капельную воронку или просто маленькую воронку с удлиненной трубкой, выход из которой вначале закроем с помощью кусочка резинового шланга и зажима. Используя второе отверстие в пробке, присоединим к пробирке устройство для охлаждения паров - такое же, как и при получении этанола. Приемник надо непременно охлаждать водой со льдом, потому что эфир кипит уже при $34,6 \pm C$! Ввиду его необычайно легкой воспламеняемости, холодильник должен быть как можно длиннее (не меньше 80 см), чтобы между источником огня и приемником было достаточное расстояние. По этой же причине проведем опыт вдали от горючих предметов, на открытом воздухе или в вытяжном шкафу. Нальем в воронку еще около 5 мл денатурата и осторожно нагреем пробирку на асбестированной сетке горелкой Бунзена приблизительно до $140 \pm C$ (Температура не должна превышать $145 \text{ } 0C$, так как при более высокой (около $170 \text{ } 0C$) образуется этен. Даже при работе с малым количеством эфира всегда следует учитывать опасность пожара. Поэтому рекомендуем заменить горелку закрытой электрической плиткой и между источником тепла и приемником установить защитный экран. При использовании капельной воронки надо тщательно смазать и проверить кран. В качестве приемника лучше всего взять плотно присоединенную к холодильнику пробирку с боковым отводом, на который можно надеть резиновый шланг для увеличения расстояния между выходящими парами эфира и источником тепла. Приемник лучше охлаждать смесью льда с солью - Прим. перев). В приемнике конденсируется очень летучий дистиллят, и в случае недостаточного охлаждения мы почувствуем характерный запах эфира. Осторожно приоткрывая зажим, будем постепенно, малыми порциями добавлять спирт. В конце реакции серная кислота все больше разбавляется образующейся водой, в результате чего образование эфира прекращается и перегоняется уже спирт.

При тщательном выполнении опыта мы получим около 4 мл очень подвижной, прозрачной жидкости, которая состоит в основном из эфира. Если несколько капель его нанести на палец, то почувствуешь сильный холод. Дело в том, что эфир быстро испаряется, а теплота испарения отнимается от окружающей его среды.

На химических предприятиях и в больницах при работе с эфиром случались очень сильные взрывы. При длительном соприкосновении с кислородом воздуха и под влиянием солнечного света в эфире образуются легко взрывающиеся перекиси. Поэтому ни в коем случае не будем хранить большее количество эфира. Оно не понадобится нам ни в одном из опытов, рекомендуемых в этой книге. Эфир будет нужен нам только в смеси с двумя частями спирта как растворитель для коллодия. Поэтому остаток эфира сразу разбавим двойным количеством спирта и будем хранить только в виде этой безопасной смеси в надежно закрытой бутылочке из темно-коричневого стекла.

Продолжительное вдыхание паров эфира вызывает потерю сознания, что впервые использовали в 1846 г. Джексон и Мортон для наркоза (Для этой цели эфир во время хирургической операции впервые применил Лонг (США) в 1842 г, но этот эксперимент не был опубликован. - Прим. перев.). Тщательно очищенный эфир и сейчас применяется с этой целью. Однако можно надеяться, что читатели этой книги заслуживают доверия и, конечно, не будут проводить опасных, безответственных и категорически недопустимых собственных опытов, связанных с наркозом.

Завершая этот раздел, посвященный растворителям, следует подчеркнуть, что в следующих частях книги мы еще познакомимся с другими важными растворителями, например, с бензолом и сложными эфирами, прекрасно растворяющими лаки и пластмассы.

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА

Углеродный скелет органических соединений, которые мы рассматривали до сих пор, представлял собой прямые или разветвленные цепи. Немецкий химик Август Кекуле впервые открыл, что молекулы многих других органических соединений построены по типу кольца. Важнейшее кольцо (циклическое соединение углерода) - бензол - содержится в количестве 1-2 % в каменноугольной смоле, из которой его и получают.

Бензол - бесцветная жидкость, которая кипит при $80,2 \pm C$ и затвердевает при $5,5 \pm C$. Для того, кто хранит свои реактивы в неотапливаемом помещении, замерзание бензола - признак того, что пора найти место потеплее для склянок с водными растворами, чтобы они не раскололись, когда начнет замерзать вода.

Бензол очень огнеопасен! Поместим несколько капель его на часовое стекло и осторожно поднесем горящую спичку. Бензол воспламенится раньше, чем пламя соприкоснется с жидкостью. Он горит коптящим пламенем, что указывает на высокое содержание углерода. Брутто-формула бензола - C_6H_6 . Таким образом, соотношение углерода и водорода у него такое же, как у этина. Действительно, бензол образуется из трех молекул этина при пропускании последнего через раскаленную железную или кварцевую трубку. Но мы ни в коем случае не будем проводить эту реакцию самостоятельно из-за опасности взрыва, который произойдет при попадании в трубку воздуха.

Несмотря на сходство в составе бензола и этина, их химические свойства совершенно различны. Применяв бромную воду или реактив Байера, мы легко докажем, что бензол не вступает в реакции, типичные для ненасыщенных соединений. Очевидно, это обусловлено его особым строением. Кекуле предложил для бензола формулу, которая содержит три двойных связи в шестичленном кольце. Однако в соответствии с новыми представлениями устойчивое строение бензола лучше объясняется тем, что "избыточные" валентные электроны, как показано в формуле, приведенной посередине, принадлежат всему кольцу, образуя единое "электронное облако":

Производные бензола, которых сейчас уже известно несколько сотен тысяч, образуются при введении в кольцо функциональных групп, а также в результате присоединения к бензольному кольцу дополнительных колец или углеродных боковых цепей. В следующих опытах мы получим и исследуем некоторые из простейших и одновременно важнейших в технике производных бензола.

Нитробензол из бензола

В отличие от углеводов с открытой цепью, у которых это очень затруднительно, в ароматические углеводороды легко можно ввести нитрогруппу NO_2 .

Для получения нитробензола нам понадобятся вначале 15 мл бензола, 20 мл концентрированной серной кислоты и 15 мл концентрированной азотной кислоты, а в конце опыта - вода и разбавленный едкий натр. Бензол очень ядовит; ни в коем случае нельзя вдыхать его пары.

Прежде всего, подготовим все необходимое оборудование. Подберем колбу Эрленмейера вместимостью 125 мл с резиновой пробкой, в отверстие которой вставлена не слишком тонкая стеклянная трубка длиной около 50 см. Нам понадобятся также делительная воронка (вместимостью 150 мл), водяная баня и термометр со шкалой до $100 \pm C$. Подготовим еще две кастрюли - одну с ледяной водой, а другую с водой, нагретой до $60 \pm C$.

Ввиду опасности попадания брызг в глаза, этот опыт - как и всегда при работе с концентрированными кислотами - можно проводить только в защитных очках!

В колбу Эрленмейера поместим сначала концентрированную серную кислоту и потом очень осторожно, все время слегка покачивая колбу, малыми порциями добавим азотную кислоту. Разогретую нитрующую смесь охладим, погрузив колбу в холодную воду. Затем вставим в колбу термометр и начнем постепенно добавлять бензол, непрерывно перемешивая жидкость в колбе стеклянной палочкой. Температура при этом не должна превышать $50-60 \pm C$. Если она поднимется выше, то перед добавлением следующей порции бензола необходимо выдержать колбу в ледяной воде. Когда весь бензол будет добавлен, колбу с вертикально вставленной трубкой выдержим еще некоторое время в бане с теплой водой, температуру которой будем поддерживать от 50 до $60 \pm C$, добавляя при необходимости более горячую воду.

После этого перенесем содержимое колбы в делительную воронку. Мы обнаружим два слоя: верхний слой содержит нитробензол, а нижний - избыточную нитрующую смесь. Сошьем эту смесь кислот, добавим в делительную воронку около 30 мл воды, сильно встряхнем и отделим нитробензол, который

теперь, вследствие своей большой плотности, образует уже нижний слой. Для дальнейшей очистки его надо таким же образом промыть сильно разбавленным раствором едкого натра и в заключение еще раз водой.

Нитробензол - бледно-желтая жидкость с температурой кипения $210 \pm C$ и плотностью $1,203 \text{ г/см}^3$ при $20 \pm C$. Если во время опыта мы допустим чрезмерное повышение температуры, нитробензол будет окрашен сильнее из-за примеси динитробензола. Нитробензол очень ядовит (При попадании нитробензола на кожу пораженное место нужно обмыть спиртом, а затем теплой водой с мылом. - Прим. перев.). Нужно также остерегаться вдыхания его вредных паров с характерным сильным запахом горького миндаля. Хотя такой аромат нужен в парфюмерии, применять для этого нитробензол категорически запрещено из-за его токсичности. Обычно с той же целью используется безопасный бензальдегид, имеющий такой же запах.

Анилин - родоначальник красителей

Нитробензол для нас - так же, как и для химической промышленности - только промежуточный продукт. Мы тоже двинемся дальше и получим из него путем восстановления анилин - родоначальник синтетических красителей (Эта реакция называется реакцией Зинина. Русский химик Н.Н. Зинин в 1842 г. впервые осуществил восстановление нитробензола в анилин при действии сернистого аммония. - Прим. перев.).

Чтобы получить аминогруппу NH_2 , мы должны в нитрогруппе заместить кислород водородом. В промышленности нитробензол в настоящее время восстанавливают обычно в газовой фазе, пропуская его пары в смеси с водородом над медным катализатором. Мы, работая с малыми количествами, предпочтем более старый способ, при котором восстановление осуществляется в жидкой фазе водородом в момент выделения - на латыни это *in statu nascendi*. Для этого получим водород действием соляной кислоты на железные опилки или, лучше, на гранулированный цинк или олово.

Проведем опыт следующим образом. В колбу Эрленмейера - такую же, как при получении нитробензола - поместим 10 г нитробензола и 15 г железных опилок или гранулированного цинка. Вначале добавим 5 мл концентрированной соляной кислоты и тотчас закроем колбу пробкой, в которую вертикально вставлена стеклянная трубка. При осторожном встряхивании начнется бурная реакция. При этом колба разогревается, и ее надо охладить умеренно холодной водой - так, чтобы реакция все же не остановилась совсем. Время от времени будем вынимать пробку с трубкой и добавлять еще 5-8 мл соляной кислоты. Когда мы добавим всего 50 мл соляной кислоты, подождем, пока реакция затихнет, и в вытяжном шкафу или на открытом воздухе будем греть колбу с той же стеклянной трубкой на водяной бане от 30 минут до часа.

В заключение разбавим реакционную смесь водой и для нейтрализации кислоты добавим раствор кальцинированной или пищевой соды (бикарбоната натрия) до щелочной реакции. Для этого смесь из колбы перенесем в химический стакан и прильем сначала воду, а затем - указанный раствор. Выделится коричневая жидкость со своеобразным запахом. Это и есть анилин, который можно отделить осторожной декантацией. Лучше, хотя и хлопотнее, выделить его перегонкой с водяным паром.

Внимание! Анилин - очень сильный яд, который положено хранить только закрытым и с надписью "яд". При работе с анилином нужно остерегаться вдыхания его паров. Лучше всего - так же, как и диэтиловый эфир, - хранить анилин только в виде разбавленного спиртового раствора.

Анилин послужил исходным веществом для производства первых синтетических органических красителей. Очень давно Рунге открыл первый анилиновый краситель, который и сейчас еще используется для обнаружения анилина.

Несколько капель анилина смешаем с 10 мл воды и добавим отфильтрованный водный раствор хлорной извести. Интенсивное фиолетовое окрашивание объясняется образованием красителя, сложное строение которого явилось трудной головоломкой даже для химиков XX века. Сохраним анилин для следующих опытов и заметим в заключение, что большинство красителей в наши дни получают не из анилина, а из других соединений.

Другие представители ароматического ряда

Из других производных бензола упомянем здесь только фенол, толуол и нафталин. Фенол тоже был впервые обнаружен Рунге в каменноугольной смоле. Он представляет собой ароматическое соединение с гидроксильной группой и, следовательно, подобен алканолам. Однако, в отличие от алканолов, фенол имеет слабокислую реакцию и легко взаимодействует со щелочами с образованием фенолятов. Поэтому его можно растворять в щелочах. Мы уже получили родственные ему крезолы при сухой перегонке древесины и полукоксовании бурого угля. Это можно доказать, добавив к вытяжке древесного дегтя или буроугольной смолы и подсмольной воде раствор хлорида железа(III). Фенол и родственные ему

вещества дают при этом окраску от синей до сине-фиолетовой. Правда, для вытяжек смолы и дегтя эта окраска может маскироваться их собственной коричневой окраской.

Чистый фенол - твердое вещество, которое плавится при $40,8 \pm C$ и кипит при $182,2 \pm C$. При $16 \pm C$ он растворяется в 12 частях воды, причем полученный раствор окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет. (Проверить!) В свою очередь, фенол тоже растворяет в себе некоторое количество воды и становится жидким, даже когда в нем растворено только 5 % воды! Если мы добавим к твердому фенолу воду, то получим сначала жидкий раствор воды в феноле, а при дальнейшем добавлении воды - раствор фенола в воде.

В связи с ростом производства пластмасс фенол стал одним из важнейших промежуточных продуктов химической промышленности. Мировое производство его сейчас, по-видимому, достигает почти 200 000 т в год. В ГДР значительное количество фенола получается при полукоксовании бурого угля. Кроме того, все больше фенола производится путем синтеза.

При введении в бензольное кольцо двух или трех групп ОН образуются многоатомные фенолы. Они являются сильными восстановителями и поэтому применяются в качестве проявителей в фотографии, как, например, гидрохинон. Трехатомный фенол - пирогаллол - легко поглощает даже кислород воздуха.

Толуол - производное бензола, в котором один атом водорода замещен метильной группой. Эта жидкость сходна по свойствам с бензолом; она применяется как растворитель, а также для производства взрывчатых веществ. При введении трех нитрогрупп толуол превращается в тринитротолуол - одно из самых мощных взрывчатых веществ. Крезолы, образующиеся в больших количествах при полукоксовании, тоже являются производными толуола, содержащими группу ОН. Они, таким образом, соответствуют фенолу.

Упомянем нафталин - это простейший представитель углеводородов с несколькими кольцами. В нем у обоих бензольных колец имеются два общих атома углерода. Такие вещества называют конденсированными ароматическими соединениями.

В каменноугольной смоле содержится почти 64 % нафталина. Он образует блестящие кристаллические пластинки, которые плавятся при $80 \pm C$ и кипят при $218 \pm C$. Несмотря на это, нафталин быстро испаряется даже при комнатной температуре. Если оставить кристаллики нафталина на несколько дней открытыми, то они заметно уменьшатся и в помещении появится резкий запах нафталина. Нафталин раньше входил в состав большинства средств против моли. Теперь для этой цели его все чаще заменяют другими веществами, имеющими менее навязчивый запах.

В промышленности из нафталина в больших количествах производится фталевая кислота - исходное вещество для получения ценных красителей. Позднее мы получим некоторые красители самостоятельно.

В заключение приведем еще пример гетероциклического соединения. Гетероциклическими называют вещества, содержащие в кольце не только атомы углерода, но и атомы других элементов (один или несколько атомов кислорода, азота или серы). К этому необычайно обширному ряду соединений относятся важные природные вещества, например индиго и морфин, а также фрагменты молекул некоторых аминокислот.

Рассмотрим фурфурол. Мы видим, что его молекула содержит пятичленное кольцо из четырех атомов углерода и одного атома кислорода. Судя по боковой цепи, можно сказать, что фурфурол представляет собой гетероциклический алканаль.

Получим фурфурол из отрубей

50 г отрубей поместим в коническую или круглодонную колбу и смешаем их со 150 мл 10-15 %-ного раствора серной кислоты. Отгоним из колбы около 100 мл жидкости. В ней содержится около 1 г растворенного фурфурола. Извлечем его из дистиллята эфиром или тетрахлорметаном и органический растворитель упарим в вытяжном шкафу. Далее проведем только две простые качественные реакции.

В первом опыте к пробе полученного раствора добавим несколько капель соляной кислоты и немного анилина. Уже на холоду возникает ярко-красная окраска.

В следующем опыте к исследуемому раствору снова добавим соляную кислоту и несколько крупинок флороглюцина (это трехатомный фенол). При кипячении появится вишнево-красная окраска.

При кипячении с разбавленными кислотами определенные типы сахаров - пентозы - образуют фурфурол. Пентозы содержатся в отрубях, соломе и т. д. и могут быть обнаружены приведенными выше методами.

Этими несколькими (из 800000!) примерами пока закончим наше краткое путешествие в мир органических соединений. В следующих главах обратимся к некоторым наиболее важным областям применения органической химии.

5. Материалы на любой вкус

ПЛАСТМАССЫ ВЧЕРА, СЕГОДНЯ И ЗАВТРА

У металлов очень древняя история. Например, история меди насчитывает 7700 лет, а предметы из железа и стали были известны 4000 лет назад в Китае, Индии, Вавилоне и Ассирии. В отличие от металлов, синтетические материалы - пластмассы, синтетические эластомеры - каучуки и резины, химические волокна, силиконы - начали производить немногим более 50 лет назад. Несмотря на это, они во многих отношениях превосходят давно известные материалы. Правда, у каждого из них, как и у природных материалов, есть свои недостатки, и при выборе, разумеется, приходится их учитывать и сопоставлять с достоинствами. Главное преимущество пластмасс по сравнению с металлами заключается в том, что их свойства легче регулировать. Поэтому пластмассы быстрее и лучше можно приспособить к требованиям практики. К преимуществам пластмасс относятся также низкая плотность, отсутствие у большинства из них запаха и вкуса, высокая стойкость по отношению к атмосферной коррозии, к кислотам и щелочам. Кроме того, изделиям из пластмассы легко можно придать любую форму. Наконец, большинство пластмасс превосходно поддается крашению и обладает отличными электро- и теплоизоляционными свойствами. Зато устойчивость к высоким температурам и нередко прочность у них меньше, а тепловое расширение обычно больше, чем у металлов. Кроме того, некоторые пластмассы горючи.

ЗАМЕНИТЕЛЬ?

В тяжелые времена, в годы бедствий и потрясений создавались так называемые "эрзацы" - заменители отсутствующих веществ. Например, в первую мировую войну вместо тканей из шерсти и хлопка были предложены ткани из бумаги. Во время второй мировой войны появилось такое мыло из глины, у которого не было ничего общего с обычным мылом, кроме названия и формы кусков. Разумеется, это были очень плохие заменители.

Тогда синтетические материалы тоже должны были служить заменителями. Из-за отсутствия выбора часто приходилось использовать такие типы пластмасс, которые для данного случая не подходили или не были доведены до требуемого качества и достаточно проверены. Конечно, все это повредило репутации синтетических материалов. Однако в наши дни их уже нельзя рассматривать просто как заменители.

Правда, они и теперь часто применяются вместо природных материалов, но тогда, когда существенно превосходят их. Если вначале опыт работы с синтетическими материалами бывал неудачным, то причиной чаще всего было их неправильное использование. Многие инженеры старой школы считали новые материалы неполноценными. Во всех неудачах у них всегда был виноват, конечно, заменитель.

В наши дни практика заставила многих скептиков отказаться от своих прежних взглядов. Приведем лишь один пример. Вкладыши подшипников для сельскохозяйственных машин, для гребных валов, прокатных линий и вагонов сегодня могут изготавливаться из фенопластов. Они намного легче бронзовых или из сурьмянистого свинца - плотность фенопластов составляет приблизительно 1,7 г/см³, а бронзы - 8 г/см³. Кроме того, они долговечнее, и смазкой для них может служить вода. В прокатных станах вкладыши подшипников из фенопластов работают в 120 раз дольше, чем из сурьмянистого свинца.

В высокоразвитой химической промышленности ГДР производству синтетических материалов принадлежит особое место. Главное внимание уделяется изготовлению наиболее ценных типов пластмасс, а важнейшей задачей считается все более полное использование тех многообразных возможностей, которые предоставляет недавно созданная в ГДР нефтехимическая промышленность. Наряду с давно известными пластиками, служащими для изготовления предметов широкого потребления, промышленность выпускает все больше новых пластмасс специального назначения. В среднем 70-80 % стоимости всей выпускаемой в ГДР продукции приходится на долю материалов. Непрерывный научно-технический прогресс, автоматизация производства и повышение производительности труда - как сейчас, так и тем более в будущем - немыслимы без новых материалов. В самом деле, борьба за экономию материалов тесно связана с применением полимеров во всех отраслях народного хозяйства. Ведь пластмассы гораздо легче поддаются обработке, чем катаная сталь, и при их переработке получается меньше отходов. Но преимущество пластмасс не только в этом. Пластмассовые детали машин и аппаратов легче, устойчивее к коррозии и обычно дешевле. Можно не сомневаться в том, что в будущем соотношение между использованием пластмасс и конструкционной стали существенно изменится в пользу пластмасс. По самым осторожным прогнозам это соотношение по массе вместо 1 : 23 в наши дни к 1980 г. изменится до 1 : 10.

ВЕЛИКАНЫ СРЕДИ МОЛЕКУЛ

В соответствии с государственным стандартом "пластмассами называются материалы, основной составной частью которых являются такие высокомолекулярные органические соединения, которые образуются в результате синтеза или же превращений природных продуктов. При переработке в определенных условиях они, как правило, проявляют пластичность и способность к формованию или деформации".

Молекулярная масса воды составляет 18 условных единиц, а виноградного сахара - 180. Хотя молекула виноградного сахара очень велика по сравнению с молекулой воды, ее еще нельзя назвать гигантской. Гигантские молекулы - химики называют их макромолекулами (от греческого *makros* - большой) - содержат от тысячи до нескольких миллионов атомов. Их относительную молекулярную массу нельзя выразить определенным числом, мы можем указать для нее лишь пределы.

Человек научился создавать макромолекулы вначале в лаборатории, а позднее - в промышленном масштабе из соединений простого строения - так называемых мономеров. Число молекул мономеров, которые соединяются друг с другом и образуют молекулу полимера, мы называем степенью полимеризации. Слово "полимер" образовано от греческих слов *polys* (много) и *meros* (часть). Физические свойства полимеров сильно зависят от степени полимеризации. Кроме того, они зависят и от того, как соединяются друг с другом молекулы мономеров. Образованные из них макромолекулы могут представлять собой прямые или разветвленные цепи, а также клубки или сети. Все эти типы полимеров показаны на рисунке.

Сверху мы видим прямую цепь, ниже - разветвленную цепь, еще ниже - клубок и сеть. При растяжении полимера значительная часть цепей в клубке выстраивается параллельно друг другу. Такой сдвиг молекул в отношении одной главной оси вызывает изменение прочности - она увеличивается по направлению растяжения. При нагревании цепи молекул таких пластмасс обычно легко сдвигаются относительно друг друга. При этом пластмассы размягчаются и приобретают текучесть. Такие пластмассы мы будем называть термопластами.

Напротив, если цепи атомов в молекулах полимера соединены между собой мостиками и образуют сетку, то даже при воздействии тепла сдвиг таких цепей относительно друг друга невозможен. Такие пластмассы называются реактопластами. (Другими словами, реактопласты - это такие пластмассы, которые получают из низкомолекулярных мономеров, и отверждаются под действием тепла, катализаторов или отвердителей с образованием полимеров трехмерной структуры. Таким образом, при переработке в изделия реактопласты необратимо теряют способность переходить в вязкотекучее состояние. В отличие от них, при формовании термопластов не происходит отверждения, и они в изделии сохраняют способность вновь переходить в вязкотекучее состояние. В 1973 г. мировое производство пластмасс достигло 43 млн. т. Из них около 75 % приходилось на долю термопластов (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.). В дальнейшем доля термопластов в общем производстве пластмасс будет еще больше увеличиваться, - Прим. перев.)

В ГДР их называют duroпластами (от латинского *durus* - твердый). В самом деле, из всех пластмасс тверже всего те, которые имеют сетку трехмерной структуры, т.е. такие, у которых соединение цепей происходит по всем трем осям координат. Эти пластмассы стойки и к действию растворителей.

ИССЛЕДУЕМ ПЛАСТМАССЫ

"За свою продукцию ручаюсь головой" - эти слова сегодня часто можно услышать на предприятиях. Однако готовую продукцию высокого качества можно изготовить только из безупречных исходных материалов. Поэтому пластмассы всегда подвергают очень тщательному испытанию. Результатами этого строгого экзамена интересуются обе стороны - и те, кто производят пластмассы, и те, кто занимаются их переработкой. Первые всегда стремятся улучшить качество выпускаемой продукции, а вторым важно выяснить, какие материалы можно использовать для тех или иных целей.

В число этих испытаний входят измерение прочности на растяжение, твердости, прочности на изгиб, эластичности, паро- и газопроницаемости, прочности к истиранию, плотности, водопоглощения, исследование поведения при нагревании, воздействии света и в электрическом поле. Наряду с этим важнейшую роль играет изучение стойкости пластмасс по отношению к различным химическим реактивам.

У читателя, вероятно, найдется образец какой-нибудь пластмассы для исследования. Сначала выясним, из чего она состоит, как называется и для чего используется. Ответить на эти вопросы не всегда легко. Некоторые сведения мы могли бы получить, определив химический состав. С этой целью нам понадобилось бы поместить в пробирку 100-200 мг исследуемого сухого образца и расплавить его вместе с металлическим натрием, нагревая пробирку почти до размягчения стекла. Плав мы могли бы потом растворить в воде и в полученном растворе обнаружить:

азот - при добавлении сульфата железа (II), хлорида железа (III) и разбавленной соляной кислоты (образование берлинской лазури);

серу - при действии пентацианонитрозилферрата(III), или нитропруссиды натрия (фиолетовое окрашивание);

хлор - при действии нитрата серебра в присутствии азотной кислоты (осадок хлорида серебра, обнаружению мешают некоторые азотсодержащие соединения);

фосфор - при добавлении азотной кислоты, упаривании раствора и последующем действии молибдата аммония (желтый осадок).

Однако многим читателям металлический натрий недоступен. Кроме того, ввиду опасности работы с ним, начинающим химикам не стоит проводить анализ этим методом. Вместо этого ограничимся более простым определением хлора - пробой Бейльштейна, которая нам уже знакома. Для этого раскалим медную проволоку в несветящейся зоне пламени горелки Бунзена до исчезновения зеленого окрашивания. На конце этой проволоки внесем в пламя горелки пробу исследуемой пластмассы. Если она содержит хлор или другие галогены, то образуются летучие галогениды меди, которые окрашивают пламя в интенсивный зеленый цвет.

Для большинства обычно применяемых пластмасс нам удастся решить поставленную задачу даже в том случае, если мы ограничимся только определением плотности, температуры размягчения и плавления, пробой на сгорание, а также исследованием кислотности продуктов разложения и поведения пластмассы по отношению к некоторым химическим реактивам. Полученные данные сверим с приведенными в таблице "Свойства пластмасс".

Определение плотности

Взвесим образец пластмассы, не содержащий пузырей, определим его объем по вытеснению воды или путем непосредственного измерения и вычислим плотность (в г/см³), пользуясь формулой:

$$\rho = m/V$$

где m-масса образца, г; V-объем образца, см³.

В случае смесей различных типов пластмасс или пластмасс с добавками - наполнителями - полученные значения колеблются в некоторых пределах.

Проба на плавление

Сначала выясним, плавится ли исследуемая пластмасса вообще. Для этого внесем ее в струю горячего воздуха, нагретого горелкой, или нагреем исследуемый образец на металлической или асбестовой подставке. В зависимости от того, что будет происходить с пластмассой, мы сможем отнести ее к термо- или реактопластам. Правда, не исключено, что наш образец не относится ни к одной из этих групп. Об этом мы поговорим позднее.

Температура размягчения

Вставим пробы пластмассы - лучше всего полоски длиной 5-10 см и шириной 1 см - в железный тигель, заполненный сухим песком. Тигель постепенно нагреем маленьким пламенем горелки. В песок вставим термометр. Когда полоски согнутся, по показаниям термометра заметим температуру размягчения. Для измерения температуры размягчения можно использовать и химический стакан, заполненный маслом. (Осторожно! В горячее масло не должна попадать вода! Исключить опасность разбрызгивания!)

Для поливинилхлорида, у которого температура размягчения составляет 75-77 ±С, и для полистирола с температурой размягчения 80-100 ±С вместо масла можно обойтись водой.

Температура текучести

Аналогично можно определить и температуру текучести, т. е. тот интервал температуры, в котором пластмассы приобретают текучесть. Однако напомним, что некоторые пластмассы разлагаются раньше, чем достигается температура текучести.

Проба на сгорание

Возьмем тигельными щипцами образец пластмассы и поместим его ненадолго в верхнюю часть высокотемпературной зоны пламени горелки. Вынем пластмассу из пламени и посмотрим, будет ли она гореть дальше. При этом обратим внимание на цвет пламени; заметим, образуется ли копоть или дым, потрескивает ли огонь, плавится ли пластмасса с образованием капель. Ошибки в определении типа полимера могут возникать из-за того, что мы исследуем не чистую смолу, а с добавками-пластификаторами и наполнителями. К сожалению, свойства этих добавок иногда оказываются заметнее свойств чистого полимера.

Исследование продуктов разложения

В маленьких пробирках нагреем измельченные пробы различных пластмасс и обратим внимание на запах, цвет и реакцию на лакмусовую бумагу образующихся продуктов разложения. (Нюхать осторожно! Некоторые пластмассы, например политетрафторэтилен, образуют ядовитые продукты разложения.)

Химическая стойкость

Пробы пластмасс погружают в разбавленные и концентрированные растворы кислот и щелочей - на холоду или при нагревании, обрабатывают органическими растворителями и таким образом испытывают их на химическую стойкость. Для изучения набухания вырежем прямоугольный кусочек пластмассы и острым скальпелем сделаем тонкий срез. Полученную тонкую пленку раздвоим, как показано на рисунке. Половину этой пленки погрузим в пробирку с соответствующей жидкостью. Исследуем набухание в различных жидкостях: - в воде, кислотах, щелочах, бензоле, метилбензоле (толуоле) и др. Пробирки оставим по меньшей мере на 5 дней. (Учесть пожароопасность некоторых растворителей!) Чтобы жидкость меньше испарялась, заткнем пробирки кусочками ваты. В некоторых случаях, например для поливинилхлорида (ПВХ) в бензоле, мы обнаружим заметное увеличение той части полоски, которая находилась в растворителе. Если образец становится хрупким, то это скорее всего вызвано вымыванием пластификатора. Пластификаторами обычно служат сложные эфиры.

Химическое наименование

Техническое наименование (в ГДР)

Плотность, г/см³

Проба на плав-ление

Температура размягчения, 0С

Температура текучести, 0С

Проба на сгорание

Свойства продуктов разложения

Поведение в пламени

Окраска пламени

Примечание

Цвет (наличие или отсутствие)

Реакция

Запах

щелочная

кислая

Поливинилхлорид жесткий

Децелит Н, эскадур, экалон (прозрачный как стекло), винидур, поливинилхлорид Шкопау

1,38

+

75 - 77

160 - 180

Горит с трудом

Зеленоватое

Горит с разбрасыванием

Белые пары

-

+

НСI

Поливинилхлорид мягкий (пластифицированный)

Децелит W, экалит

1,30

+

-

140 - 160

То же

То же

Горит и после удаления пламени, с разбрасыванием

То же

-

+
НСI и пластифи-катор
Полистирол
Стирофлекс, стиропор, стирофан, полистирол ВW (гранулированный), полистирол Р60, Р70
1,05 - 1,09
+
80 - 100
<160
Самовоспламеняется
Желтое, светящееся; коптящее
Плавится
Белые пары, тяжелее воздуха
-
-
Сладковатый цветочный, с оттенком бензола
Полиамид
Мирамид, дедерон, полиамид АН Шкопау, перфол
1,13 (для дедерона)
+
203 (для дедерона)
Около 203
Горит
Голубоватое; желтая кайма
Плавится, течет нитью
Коричневатый
+
-
Паленых волос
Полиэтилен
Эцеполен, миратен, полиэтилен Шкопау
0,92 - 0,96
+
105 - 130
120 - 160
-"
Вначале голубоватое, потом желтое
Плавится, течет по каплям, капли горят
Белый
-
-
Парафина
Полиметакрилат
Пиакрил, пиафлекс
1,18
+
130 - 150
175 - 190
-"
Желтое, слабо коптящее
Горит спокойно, с потрескиванием
Безцветный
В начале +
В конце +
Фруктовый, сладковатый
Поливинилацетат
Поливинилацетат Шкопау

1,16 - 1,18

+

40 - 180

-

-"-

Голубоватое с желтой верхушкой; коптящее

Плавится, капает, капли не горят

Белый

-

+

Уксуса

Полиэфир

Полиэстер Шкопау

-

+

Разлагается, темнеет

-"-

Светящееся; коптящее

Обугливается

Бело-коричневатый

-

-

Сладковатый

Полиуретан

-

-

+

Разлагается, темнеет (пе-реработка при 40 - 100 0С)

-"-

Светящееся

Течет по каплям

То же

+

-

Резкий, неприятный

Политетрафторэтилен

Гейдефлон, РТФЕ

2,1 - 2,3

+

327 разложение при нагревании выше 300

-

-

-

-

-

-

+

Резкий, HF и HCl; пары ядовиты

Фенопласты

Бакелит, хаверг, пластакол, пластадур, пластапор, пластарезин, сонрезин, дифен, амоколл

1,25 - 1,7

-

-

-

Горит с трудом

Желтое

Взрывается! Трескается; горит с разбрызгиванием

Различный

+

-

Фенола, наполнителя и метанала (формаль-дегида)

Аминопласты

Меладур, пиатерм, диди, шпрелакарт, шпрелафлекс, пиадурол, гидрофен, меладурол, меллакол

-

-

-

-

Горит с трудом, иногда горючи наполнители

Желтоватое

Белые края; обугливается; горит с потрескиванием

Белый

+

-

Аминов (запах рыбы), аммиака и метанала

КАК УЛУЧШАЮТ ПРИРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Сколько лет человечеству, столько лет и его борьбе с природой. Человечество прошло в своем развитии долгий путь от неспособности противостоять силам природы до понимания взаимосвязи явлений природы и использования их в своих целях. И прежде всего люди научились добывать и применять различные природные материалы.

В силу ряда случайностей свойства природных материалов непостоянны. Их можно улучшить путем воздействия на растительные и животные организмы. Но есть и другой путь - мы можем изменить сами природные материалы, подвергая физическим и химическим воздействиям и изменяя их свойства.

К "исправленным" природным веществам относятся, в частности, целлюлоза, казеин и каучук. Огромные молекулы этих соединений образуют длинные более или менее скрученные или растянутые цепи. Основные "кирпичики", из которых они строятся - это в случае целлюлозы - молекулы глюкозы, для казеина - молекулы аминокислот, а у натурального каучука - соединение формулы С₆Н₆, изопрен.

Разнообразнее всего до сих пор варьировалось строение целлюлозы. Чего только не получают из нее - бумагу, взрывчатые вещества, пластмассы, искусственный шелк, штапельное волокно! Оболочки клеток растений состоят из почти чистой целлюлозы. Целлюлозу получают из древесины, тростника или соломы на специальных целлюлозных фабриках. Ее производство в ГДР с 1950 г. постоянно увеличивается. Одновременно в соответствии с единым планом координации развития экономики в социалистических странах крупнейшие целлюлозно-бумажные комбинаты возникают в Советском Союзе - в восточной Сибири.

ЕСЛИ ВЗЯТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗУ, КИСЛОТУ И КАМФОРУ...

В поисках массы для печатных валов американский исследователь Хэйетт попробовал добавить к динитрату целлюлозы камфору. При очень тщательном перемешивании он получил роговидную эластичную массу. Это открытие в 1870 г. принесло Хейетту победу на конкурсе, объявленном с целью заменить слоновую кость для бильярдных шаров более дешевым материалом. Новый материал, который автор назвал целлулоидом, выпускается промышленностью с 1872 г. Из него делают расчески, украшения, бильярдные шары, игрушки, рукоятки, мячи, щетки, корпуса авторучек, угольники и транспортиры для черчения, пленку и многое другое. Вначале казалось, что другие пластмассы вытеснят целлулоид, который слишком легко воспламеняется. Однако с этим его недостатком приходится мириться до сих пор, потому что ни один другой материал не имеет такого красивого блеска. В этом нетрудно убедиться - вспомним хотя бы великолепную, похожую на перламутр облицовку аккордеонов.

Получение нитратов целлюлозы

В колбу Эрленмейера, погруженную в большой сосуд с холодной водой, поместим немного концентрированной азотной кислоты и малыми порциями добавим к ней концентрированную серную кислоту. К 30 мл этой нитрующей смеси при температуре не выше 20 ±С в маленьком химическом стакане добавим немного чистой медицинской ваты - около 1 г - и дадим ей полностью пропитаться кислотой. (При всех опытах по нитрованию целлюлозы и операциях с полученными нитратами будем избегать растирания или ударов стеклянной палочкой, так как это может привести к воспламенению.)

Через 3 минуты - ни в коем случае не позже! - стеклянной палочкой вынем вату и перенесем ее в большой сосуд с водой. Полученную пронитрованную целлюлозу будем промывать 10 минут - лучше всего, поддерживая в сосуде непрерывный ток водопроводной воды. После этого вынем вату, отождем, расстелим как можно более тонким слоем на листе фильтровальной бумаги и дадим ей высохнуть на воздухе. В результате кратковременной обработки азотной кислотой в звеньях, из которых построена молекула целлюлозы, - в остатках глюкозы две из трех гидроксильных групп подвергаются этерификации. Таким образом, образуется динитрат целлюлозы:

Пока пронитрованная вата сушится, из остатка нитрующей смеси и другого куска ваты мы можем получить тринитрат целлюлозы. Для этого опыт проведем точно так же, как и предыдущий, но время обработки ваты нитрующей смесью увеличим до 15 минут.

Дальнейшая переработка динитрата целлюлозы

Чтобы ознакомиться со свойствами полученного динитрата, тигельными щипцами внесем в пламя маленькие кусочки необработанной и пронитрованной целлюлозы. Мы увидим, что динитрат целлюлозы сгорает намного быстрее, чем исходная целлюлоза.

Малую пробу динитрата нагреем в пробирке на слабом огне. Вещество разлагается с образованием коричневых паров оксида азота (IV) NO_2 . Осторожно - он чрезвычайно ядовит!

Поместим в пробирку приблизительно одну треть полученного динитрата целлюлозы и добавим смесь 2 частей эфира и 1 части спирта (денатурата). Пробирку неплотно закроем пробкой. В зависимости от количества растворителя мы можем получить раствор от разбавленного до очень вязкого. Этот раствор называется коллодием. Если описанные опыты не удалось провести из-за отсутствия концентрированных кислот, то готовый коллодий можно купить в аптеке или аптекарском магазине.

Малое количество коллодия намажем на тыльную часть руки и дадим ему испариться. (Эфир очень огнеопасен! В помещении не должно быть огня!) Место, на которое был нанесен раствор, сильно охлаждается (отнимается теплота испарения). Остается прозрачная пленка из коллодия, прочно прилегающая к коже. Поэтому раствор коллодия может служить "жидким пластырем" для заклеивания мелких ран и ссадин. Коллодий входит также в качестве пленкообразователя в состав некоторых лаков. Наряду с ним, для этой цели используется и тринитрат целлюлозы. Быстро высыхающие цветные нитролаки и бесцветный цапонлак, вероятно, знакомы многим читателям.

Остаток динитрата целлюлозы в химическом стакане смочим спиртом. Одновременно в другом стакане растворим в спирте немного камфоры - столько, чтобы в конечном продукте ее было 20-25 % по массе. (Аптечный камфорный спирт, применяемый при боли в суставах и вывихах, представляет собой раствор камфоры в спирте.) К раствору камфоры будем малыми порциями добавлять смоченный спиртом динитрат целлюлозы, тщательно перемешивая (в промышленности перемешивают около 1 часа под давлением 20 ат).

Если смесь становится слишком густой, нужно добавить спирта. Образующуюся кашицу нанесем не слишком толстым слоем на металлическую или стеклянную пластинку и оставим ее в умеренно теплом месте, чтобы спирт испарился. На поверхности образуется шероховатый слой, похожий на покрытие фотопластинки. Это целлулоид. Можно выровнять его поверхность - стоит только наложить сверху нагретую металлическую пластинку. Поскольку температура размягчения целлулоида составляет $70-80 \pm \text{C}$, его форму легко можно изменять в горячей воде.

Полоску полученного целлулоида тигельными щипцами внесем в пламя. Он загорается при $240 \pm \text{C}$ и горит очень интенсивно, сильно увеличивая температуру пламени и окрашивая его в желтый цвет. Кроме того, при горении появляется запах камфоры.

Опыты с тринитратом целлюлозы

Пока мы проводили опыты с динитратом целлюлозы, тринитрат высох на воздухе. По виду эта "вата" после нитрования не изменилась, но, если ее поджечь, то она сгорит мгновенно - в отличие от исходной ваты.

При обработке смесью спирта и эфира (1 : 1), пропаном (ацетоном) или этилэтанатом (этилацетатом) тринитрат целлюлозы набухает или, иными словами, желатинируется. При нанесении полученной массы на пластинку образуется пленка, которая при поджигании быстро сгорает без остатка.

ДРЕВЕСИНА И ПЛАСТМАССЫ

Древесина и полученная из нее целлюлоза используются весьма широко, но известны еще далеко не все варианты их применения. Проблемой лучшего использования древесины занимаются представители различных областей науки и техники. Биологи стремятся вывести более ценные виды, улучшить породы

деревьев, технологи изобретают новые способы переработки древесины, а химики подвергают древесину самым различным превращениям.

Изготовим пергаментную бумагу

Плоскую фарфоровую чашку заполним наполовину раствором серной кислоты. Для его приготовления тонкой струйкой добавим 30 мл концентрированной серной кислоты к 20 мл воды (лить кислоту в воду!). Затем раствор нужно охладить - по возможности до $5\pm C$.

Пластмассовым пинцетом - мы можем изготовить его сами из жесткого поливинилхлорида (винипласта) - поместим шесть пронумерованных карандашом проб фильтровальной бумаги (круглые фильтры или полоски шириной 1 см) на 5, 10, 15, 20, 25 и 30 секунд в кислоту. После этого быстро перенесем пробы в большой стакан с водой, к которой добавлено немного нашатырного спирта. Оставим их в этой воде надолго, а затем высушим. Прежде мягкая и пористая бумага становится твердой и гладкой. Если мы измерим полоски, то обнаружим, что они уменьшились в размерах.

Испытаем прочность нашей "пергаментной бумаги" на разрыв. Для этого, отступив от края полоски на 0,5 см, согнем ее конец и наложим его на остальную часть. Так же загнем и другой конец. К укрепленным краям присоединим два зажима и закрепим полоску в штативе. В середине навесим на нее груз.

Необработанная бумага (полоска шириной 1 см из круглого фильтра) порвется скорее всего при нагрузке 450 г, тогда как проба, обработанная серной кислотой, выдержит нагрузку 1750 г.

Для опытов возьмем не слишком плотную бумагу. Лучше всего подойдет тонкая фильтровальная бумага с гладкой поверхностью. В промышленности для той же цели используют бумагу толщиной 0,1-0,2 мм.

С помощью направляющих роликов из стекла и резины ее в течение 5-20 секунд протягивают через ванну с 73 %-ной серной кислотой. Благодаря специальному приспособлению, которое удерживает бумагу в растянутом состоянии, при этом предотвращается ее чрезмерная усадка.

Фибра-материал для изготовления чемоданов - получается в результате обработки бумаги раствором хлорида цинка. "Пергаментированные" полосы бумаги наматываются на барабан, где слои ее спрессовываются. Полученный рулон разрезают на пластины, еще раз обрабатывают их водой и затем прессуют.

Для приготовления раствора хлорида цинка чуть-чуть разбавим концентрированную соляную кислоту. Будем добавлять к ней цинк до тех пор, пока кислота не перестанет с ним реагировать. (При растворении цинка выделяется большое количество водорода. Поэтому вблизи не должно быть открытого огня, и опыт нужно проводить у открытого окна или в вытяжном шкафу.) В раствор, который мы отделим декантацией от избыточного цинка, опустим на 5-10 минут фильтровальную бумагу. После этого нужно тщательно промыть ее водой.

При этих процессах, которые называются пергаментированием, бумага очень сильно набухает. Длинные молекулы целлюлозы в результате частичного расщепления превращаются в так называемую гидроцеллюлозу, а при более продолжительной обработке - в продукт с еще более короткими цепями - амилоид. В результате первоначально рыхлая волокнистая структура бумаги в значительной степени изменяется, и высушивание сопровождается усадкой.

При действии этановой (уксусной) кислоты и ее ангидрида целлюлоза превращается в растворимую форму - этанат (ацетат) целлюлозы (Применяется также другое наименование - ацетилцеллюлоза - Прим. перев.). Последний используют для получения пластмасс, а из его растворов в органических растворителях изготовляют лаки, клеи, фото- и кинопленку, волокна. Целлон - материал, из которого делают негорючую пленку, - состоит из этаната целлюлозы и камфоры.

ОТ ВЫКЛЮЧАТЕЛЯ ДО АВТОМОБИЛЬНОГО КУЗОВА

В былые времена, если химики получали в результате своих опытов "смолу", т. е. такой продукт, который не поддавался кристаллизации, они не очень-то радовались. В наши же дни многие химики стремятся изготовить такие смолы: многие из них в результате дальнейшей переработки превращаются в материалы, необходимые для промышленности.

Когда немецкий химик Байер в 1872 г. смешал формальдегид и "карболовую кислоту" (раствор фенола), он получил смолообразную, вязкую массу. При нагревании она превращалась в твердое, нерастворимое вещество, которое далее уже не плавилось. В то время Байер еще не мог предвидеть, какое огромное значение приобретет впоследствии полученный им продукт. Через 35 лет бельгийскому исследователю Бакеланду удалось разработать способ получения этого вещества, пригодный для промышленности. За сходство с природными смолами продукт, открытый Байером, назвали синтетической смолой. Эта смола производится промышленностью с 1912 г. под названием бакелит.

Как и ко многим другим новинкам, к бакелиту вначале относились скептически, и ему было трудно конкурировать на рынке с давно известными материалами.

Положение быстро изменилось, когда обнаружили его ценные свойства - бакелит оказался отличным электроизоляционным материалом, обладающим в то же время высокой прочностью. Сегодня у себя дома мы уже едва ли увидим штепсельные розетки, вилки и электрические выключатели из фарфора. Их вытеснили изделия из реактопластов. Бакелит и родственные ему пластмассы заняли также почетное место в машиностроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности.

35 000 тонн фенопластов в год

К числу важнейших типов пластмасс, производящихся в ГДР, наряду с поливинилхлоридом, полиэтиленом, полиамидами и полистиролом относятся также фенопласты и аминопласты. Они принадлежат к группе реактопластов, т. е. таких пластмасс, которые при нагревании не могут изменять свою форму. Фенопласты и аминопласты получают в результате поликонденсации. Это такой процесс, при котором молекулы различных веществ соединяются друг с другом и образуют макромолекулы, причем одновременно возникают и другие, низкомолекулярные вещества - чаще всего вода. Хотя фенопласты - старейшая разновидность пластмасс, они до сих пор отнюдь не устарели. В технологию их получения все время вносятся отдельные усовершенствования, однако в своей основе она не изменилась.

В последние годы спрос на продукцию из фенопластов резко возрос, и предприятия-изготовители - в том числе в ГДР фабрики синтетических смол и пластмасс в Эркнере и Эшпенхайне и завод имени Вальтера Ульбрихта в Лейне - из года в год увеличивают объем производства. Скоро они смогут давать ежегодно более 35 000 тонн фенопластов.

Изготовим прозрачную фенолоформальдегидную смолу

В качестве исходных веществ возьмем 40%-ный водный раствор метаналь (формалин) и кристаллический гидроксibenзол (фенол) или его метильные аналоги - крезолы. Если читателю не удастся найти кристаллический фенол, можно использовать вместо него как можно более концентрированный водный раствор фенола, то есть продажную карболовую кислоту ("карболку") (Фенол вызывает на коже ожоги. Работать с ним следует в резиновых перчатках - Прим. перев). Все названные вещества ядовиты!

Чтобы ознакомиться в общих чертах с процессом образования смолы, смешаем в пробирке приблизительно 2 г кристаллического фенола (или 4 мл раствора) с 3 мл формалина и добавим 3 капли концентрированной соляной кислоты. При этом смесь самопроизвольно разогревается и, наконец, закипает. Содержимое пробирки становится стеклообразным и вязким. Тотчас стеклянной палочкой отберем пробу. При необходимости немного охладим пробирку, чтобы реакция протекала не слишком бурно. Взятую пробу реакционной массы испытаем на растворимость в воде и спирте (денатурате) или других растворителях. Проба растворяется. Тем временем реакция продолжается, содержимое пробирки становится очень вязким и отчасти затвердевает (по консистенции напоминает резину). Если теперь снова взять пробу, то она уже не растворяется, но при нагревании еще проявляет пластичность. В конце опыта поставим пробирку в химический стакан с кипящей водой. Через некоторое время масса затвердевает. Разбив пробирку, мы можем достать из нее кусочек прозрачной фенолоформальдегидной смолы. Она красноватая, не растворяется и не плавится. При выдерживании в пламени смола сгорает очень медленно, окрашивает пламя в желтый цвет, дает искры и обугливается. Горение сопровождается интенсивным запахом фенола.

Попробуем теперь разобраться, какие химические реакции происходят при выполнении этого опыта. Метаналь (формальдегид) имеет атом кислорода при двойной связи. Этот атом вместе с двумя атомами водорода фенола образует воду. За счет высвобождающихся при этом единиц валентности появляется возможность присоединения молекул фенола к остатку метаналь:

В этих реакциях участвует множество молекул, что приводит к образованию цепей. Вначале возникают короткие цепи, и полученный полимер представляет собой смолообразное вязкое вещество, легко растворимое, например в спирте и ацетоне (наша первая проба). Этот полимер начальной стадии поликонденсации называют резолом. Дальнейшее увеличение длины цепей приводит к тому, что вещество почти полностью теряет свою растворимость в обычных растворителях и проявляет пластичность только при нагревании (вторая проба). Продукт этой стадии поликонденсации называется резитолом.

В конечном счете цепи соединяются между собой мостиками из остатков метаналь и образуют трехмерную (пространственную) сетчатую структуру:

При этом полимер становится твердым, нерастворимым и неплавким. Этот продукт конечной стадии поликонденсации называют резитом.

При промышленной переработке смолу на стадии образования резола выливают в формы и в них отверждают. Отверждение нередко занимает несколько дней. Это необходимо для того, чтобы образующаяся при реакции вода испарялась медленно. Иначе смола получится непрозрачной и пузырчатой. Из литых фенолоформальдегидных смол изготавливают пуговицы, рукоятки, бильярдные шары и т. д. Чтобы ускорить отверждение, можно довести поликонденсацию почти до образования резита, затем полученную смолу размолоть, поместить в формы, сжать под давлением 200-250 ат и подвергнуть отверждению при $160-170 \pm C$. В последующих опытах исследуем влияние на процесс поликонденсации различных условий. Если мы будем проводить эту реакцию при рН выше 7, т. е. в щелочной среде, то она сильно замедлится и ее можно будет остановить на стадии образования резола.

Фенолоформальдегидные лаки и клеи

В маленьком химическом стакане осторожно нагреем на водяной бане 10 г фенола с 15 мл формалина и 0,5 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия (едкого натра). После длительного нагревания масса становится вязкой. Когда взятая стеклянной палочкой проба при охлаждении начнет затвердевать, прекратим нагревание и часть полученной в стакане резольной смолы перенесем в пробирку, заполненную на одну треть денатуратом или метанолом. (Осторожно! Яд!) При этом смола растворяется. Полученным раствором мы можем лакировать мелкие металлические предметы. Чтобы лак не был липким, его понадобится еще отвердить. Для этого лакированный предмет осторожно нагревают не выше $160 \pm C$ - током воздуха, нагретого пламенем горелки, или в сушильном шкафу. Вполне подойдет и духовка кухонной плиты. После обжига лак надежно пристает к металлу, он стоек по отношению к кислотам и щелочам, тверд, прочен на изгиб и к удару. Такие лаки во многих отраслях промышленности заменили старые природные лаки.

Для лакировки деревянных изделий применяют самоотверждающиеся лаки. Мы можем получить вполне пригодный лак такого типа следующим образом. Поместим в химический стакан 10 г фенола, 10 мл формалина и 0,5 г этандикарбоновой, или щавелевой, кислоты (Яд!) и нагреем эту смесь на кипящей водяной бане. Приблизительно через полчаса содержимое колбы превращается в почти бесцветную вязкую массу. Добавим 4 капли концентрированной соляной кислоты и продолжим нагревание еще некоторое время (недолго). Вскоре образуются два слоя. Верхний, водный слой мы сольем и растворим вязкий белый остаток в денатурате. Этим раствором можно лакировать деревянные предметы. Лак через 20 минут загустевает, а через 40 минут превращается в твердое блестящее покрытие.

Резольными фенолоформальдегидными смолами можно также склеивать дерево с деревом или с металлом. Сцепление получается очень прочным, и этот способ склеивания в настоящее время находит все более широкое применение, особенно в авиационной промышленности.

Изготовим теперь снова вязкотекучую резольную смолу путем нагревания смеси фенола, формалина и раствора едкого натра. Этой смолой склеим две тонкие деревянные дощечки. Для этого одну из них смажем полученной смолой, а на другую нанесем концентрированную соляную кислоту. Зажимами плотно прижмем дощечки друг к другу, подержим несколько минут в токе горячего воздуха или в сушильном шкафу и затем дадим остыть. Соляная кислота служит в этом опыте отвердителем и превращает смолу в резит. Дощечки склеиваются очень прочно. Если с первого раза опыт не удастся, наберемся терпения и повторим его еще раз.

В промышленности склеивание смолами на основе фенола применяется при изготовлении клееной фанеры и древесноволокнистых пластиков. Кроме того, такие смолы успешно используются для изготовления щеток и кистей, а в электротехнике ими отлично склеивают стекло с металлом в лампах накаливания, люминесцентных лампах и радиолампах.

Далее каждый читатель может заняться получением фенолоформальдегидных смол самостоятельно, пробуя при этом в широких пределах изменять условия опытов. Например, можно попытаться изменить соотношение исходных веществ или подобрать другие катализаторы. В частности, вместо соляной кислоты можно взять малое количество - кристаллик размером с горошину - безводного сульфата натрия, а раствор едкого натра заменить 25 %-ным водным раствором аммиака. С сульфитом натрия образуются очень красивые плотные куски прозрачной смолы, хотя массу приходится очень долго греть (1-2 часа).

С НАПОЛНИТЕЛЕМ ПОЛУЧАЕТСЯ БОЛЬШЕ И... ЛУЧШЕ

подавляющая часть фенопластов перерабатывается с введением добавок - наполнителей. Они могут быть как растительного или животного, так и минерального происхождения. Чаще всего применяются

древесная мука, пробка, бумага, измельченные обрезки хлопчатобумажной ткани и отходы других волокон. Однако используются и минеральные наполнители: графит, глина, слюда, кизельгур, асбест и стекловолокно.

Введение наполнителей преследует три цели. Во-первых, увеличивается объем смеси, а значит материал становится дешевле. Во-вторых, наполнители улучшают механические свойства. И, наконец, в-третьих, они поглощают часть воды, которая образуется при поликонденсации.

Например, смесь, используемая для изготовления различных деталей в электротехнике, рукояток инструментов и недолговременных строительных конструкций имеет такой состав:

Фенолоформальдегидная резольная смола

50%

Древесная мука

40%

Гексаметилентетрамин

7%

Оксид магния

2%

Стеарат магния

1%

Оксид магния нужен для нейтрализации следов кислоты в смоле. Гексаметилентетрамин отщепляет при нагревании метаналь и аммиак и тем самым вызывает дальнейшее соединение цепей в щелочной среде с образованием полимера пространственной сетчатой структуры. Стеарат магния служит смазывающим средством - он предотвращает прилипание пластмассы к деталям аппаратов, в которых ее перерабатывают.

В промышленности при переработке пластмассы смолу сначала размалывают, смешивают с наполнителями и тщательно разминают на обогреваемых валках. Эту обработку нужно вовремя прекратить, чтобы смола не слишком затвердела. После охлаждения смесь снова размалывают. Так получают пресс-порошок, который затем прессуют в формах при высоком давлении (200-800 ат) и при температуре около $160 \pm C$.

Полученные таким образом - с помощью горячего прессования - изделия хорошо известны. Это игрушки, тара, электрические выключатели, чернильные приборы, телефонные аппараты, детали радиоприемников, кино- и фотоаппаратов, детали мебели и многое другое. Из фенопластов изготавливают также детали машин.

Например, кузов малолитражки "Трабант", выпускаемой в ГДР на заводе в Цвиккау, сделан из слоистого пластика, который наряду с крезолоформальдегидной смолой содержит отходы хлопчатобумажной пряжи, поступающие на завод с прядильных фабрик. Для получения этого пластика 65 слоев очень тонкой ткани, чередующихся со слоями размолотой смолы, спрессовывают в очень прочный материал толщиной 4 мм. Прессование осуществляется при давлении 40 атм и температуре $160 \pm C$ и занимает всего 10 мин.

Недавно коллективу инженеров в г. Пирна (ГДР) на экспериментальном заводе искусственного волокна удалось создать новый замечательный листовый материал-легкий, прочный, устойчивый к атмосферным воздействиям в негорючий. Этот материал, содержащий наряду с крезолоформальдегидной смолой гипс и стекловолокно, назвали глакрезитом. В настоящее время в ГДР впитываются легкие и устойчивые к погоде оконные "стекла" из глакрезита. Новый материал уже оправдал надежды при строительстве домов отдыха, в кораблестроении, в машиностроении и в мебельной промышленности.

Изготовление пресс-материала

Самостоятельно воспроизвести в лаборатории технологию промышленного производства пластмасс нелегко. Мы ограничимся тем, что разбавим полученную нами фенолоформальдегидную смолу наполнителем и затем проведем отверждение. Вначале в железном тигле смешаем 7 частей фенола и 10 частей формалина, добавим Малое количество концентрированного раствора едкого натра и нагреем эту смесь до образования резолы. Когда это состояние будет достигнуто, кока смола не затвердела, добавим к ней древесную муку и тщательно перемешаем. (Доля наполнителя в общей массе не должна превышать 50 %.) Растерев остывшую смесь в ступке, мы получим пресс-порошок.

Кроме того, нам понадобится некоторое количество гексаметилентетрамина. Для получения его смешаем в фарфоровой чашке 6 мл формалина (40 %-ного раствора формальдегида) с 10 мл концентрированного (25 %-ного) водного аммиака и осторожно упарим досуха. Поскольку температура

при упаривании не должна превышать $100 \pm C$, лучше всего упаривать на водяной бане. Полученные почти бесцветные кристаллы тоже измельчим и перемешаем с пресс-порошком. Затем порошок поместим в форму из железа или свинца, плотно сдавим его и отвердим при нагревании на песочной бане при $160 \pm C$. Если такой формы не найдется, проведем отверждение в пробирке. В этом случае получится брусок из пластмассы. Интересно попробовать, как поддается эта пластмасса механической обработке - распиливанию, сверлению и обработке напильником.

Изготовление слоистого пластика

Очень эффектный опыт - изготовление слоистой пластмассы из бумаги. Эту пластмассу называют гетинаксом. Нагреем 10 г фенола с 13 мл формалина и 7,5 мл 25 %-ного водного аммиака до образования вязкой массы. Смолу растворим в спирте (денатурате) и пропитаем этим раствором 20-30 полосок бумаги размером 10 X 1,5 см. Каждую полоску предварительно согнем гармошкой, сделав 5 сгибов. Листочки бумаги наложим на проволоку и выдержим около получаса при $80 \pm C$ в сушильном шкафу или другом теплом месте. Затем наложим листочки друг на друга и крепко спрессуем между двумя по возможности гладкими металлическими пластинами (лучше всего из алюминия) толщиной около 1 мм. Можно сжать эти пластины в тисках или с помощью струбцин (винтовых зажимов).

Отверждение происходит при температуре не ниже $150 \pm C$ за несколько часов. Лучший результат получится при выдерживании в сушильном шкафу при $150-160 \pm C$ в течение 10 часов. Затем дадим образцу медленно остыть почти до комнатной температуры и освободим зажимы. Нельзя не удивиться тому, как мало уступает полученный нами материал промышленному гетинаксу, который под различными названиями поступает в продажу. Наш слоистый пластик - твердый, он хорошо поддается обработке - распиливанию и сверлению.

Особенно высокой прочностью обладает слоистый пластик, изготовленный на основе ткани - текстолит. Шестерни из этого материала обеспечивают бесшумную работу машин, а вкладыши подшипников отличаются долговечностью. Из текстолита делают детали тормозов для вагонов, ролики и прокладки, фрикционные колеса, а также различные электроизоляционные детали, в частности, винты и гайки для соединений, не проводящих электрический ток.

Слоистые пластики на основе фенолоформальдегидных смол приобрели в промышленности репутацию незаменимых. Однако не так давно появились материалы, которые могут успешно конкурировать с ними. Это армированные пластмассы на основе полиэфирных смол; наполнителями в них служат жгуты из стекловолокна и стеклоткань.

В 13 РАЗ ЛЕГЧЕ ПРОБКИ

Пробка всегда считалась самым легким из твердых материалов. Взяв корковую пробку в руку, мы почти не ощущаем ее веса. Многих легко сбить с толку каверзным вопросом: "Сколько весит шар из пробки диаметром 2 м?" Чтобы не утруждать себя расчетом, мы, разумеется, выясним это опытным путем и пригласим посмотреть на этот интересный опыт своих друзей и знакомых. Окажется, что шар все-таки изрядно тяжелый - 800 кг! Он, конечно, будет плавать в воде, но даже самому сильному из нас едва ли удастся вытащить его из воды.

Между тем, шар точно такого же размера из пенопласта под названием пиатерм весит всего лишь 58,6 кг. Пиатерм приблизительно в 13 раз легче пробки и в 65 раз легче воды. (В нашей стране подобный материал - отвержденная пена с ячеистой структурой - выпускается под названием минора в виде прямоугольных блоков мелкопористой массы белого или желтого цвета. Минора применяется в качестве теплоизоляционного материала - в средствах транспорта, в холодильных камерах, в сосудах для перевозки жидкого кислорода и т. д. Многим читателям, вероятно, знакомы другие легкие пенопласты, особенно пенополистирол и пенополиуретан. Первый используется в строительном деле для тепло- и звукоизоляции, а также для изготовления тары, поплавков и др. Из второго делают, в частности, известные всем коврики и губки. - Прим. перев.)

На примере пиатерма мы можем познакомиться с еще одной группой реактопластов - аминопластами. Последние являются продуктами поликонденсации аминов с метаналем (формальдегидом).

Пиатерм образуется из мочевины и метанала. Он производится в ГДР на азотном заводе в Пистернице, преимущественно в виде плит, обладающих замечательной звукоизоляционной и теплоизоляционной способностью. Благодаря этому пиатерм применяют в качестве изолирующего материала, особенно в холодильной технике, для изоляции различных трубопроводов, контейнеров и др. Пиатерм выдерживает нагрузку до 1000 кгс/м². Поэтому его можно использовать при строительстве домов в качестве прокладки под полом, чтобы не было слышно шума шагов. Использование этого материала в театрах и концертных залах позволяет существенно улучшить акустику.

Пиатерм получается по следующей схеме:

Теплоизоляция

Немного пенопласта обычно нетрудно приобрести - он используется для упаковки, украшения витрин под Новый год и для других целей. Испытаем его теплоизоляционную способность. В простейшем варианте возьмем два достаточно больших химических стакана разного диаметра, поставив их один в другой и пространство между ними заполним пиатермом. Если во внутренний стакан налить горячую воду, то окажется, что она очень долго не остывает. В этом мы можем убедиться с помощью термометра.

Изготовление пенопласта

В большой пробирке растворим 3 г мочевины в как можно более концентрированном (40 %-ном) формалине. В другой пробирке смешаем 0,5 мл шампуня с 2 каплями 20 %-ной соляной кислоты, добавим раствор из первой пробирки и взболтаем полученную смесь до образования обильной пены. Затем нагреем пробирку на слабом пламени. При этом пена затвердеет. Подождем 10 минут, снова слегка нагреем пробирку, дадим ей остыть и затем разобьем. Мы получим твердый белый пенопласт, правда с более крупными порами, чем у того, который производит промышленность.

Изготовление мочевиноформальдегидной смолы

Изготовление мочевиноформальдегидной смолы, в основном, не отличается от только что описанного опыта. Заполним пробирку на одну треть насыщенным раствором мочевины в формалине, добавим 2 капли 20 %-ной соляной кислоты и нагреем смесь на малом огне до кипения. Далее она кипит самопроизвольно, в конечном счете мутнеет и быстро загустевает, приобретая консистенцию резины.

Выдержим пробирку не менее 20 минут в кипящей водяной бане. При этом мочевиноформальдегидная смола отверждается. Разбив пробирку, мы извлечем из нее очень твердую массу - от прозрачной до почти белой.

Мочевиноформальдегидные пластики служат для изготовления товаров бытового назначения - посуды, рукояток, пуговиц, футляров и т. п. Если эти смолы получать в нейтральной среде, то конденсация останавливается на стадии резола. Полученная при этом сиропообразная масса растворима в воде. Этот раствор известен как синтетический карбамидный клей (В нашей стране клей марки К-17 и др. - Прим. перев).

Приготовим карбамидный клей

В круглодонной колбе, в которую вставлен обратный холодильник, на малом огне нагреем до кипения смесь 15 г мочевины, 25 г 30 %-ного формалина и 3 капель концентрированного раствора едкого натра. Через 15 минут нагревание прекратим и посмотрим, стала ли масса вязкой. Если это состояние достигнуто, то разбавим ее очень малым количеством воды. Полученной массой густо намажем одну сторону деревянной дощечки, а другую дощечку пропитаем отвердителем. Проведем три опыта: испытаем в качестве отвердителя соляную и метановую (муравьиную) кислоты, а также концентрированный раствор хлорида аммония. При использовании хлорида аммония клей не следует наносить слишком густым слоем. Хлорид аммония при нагревании разлагается, образуя хлористый водород и аммиак. Это приводит к появлению трещин и расклеивайте.

Образцы нужно плотно сжать друг с другом. Склеивание длится 15-20 часов. Процесс можно ускорить - нагревать образцы не менее 30 минут при 80-100 ±С. В лаборатории для этого лучше всего использовать сушильный шкаф, но можно провести опыт и дома, заменив шкаф другим источником нагревания. Карбамидный клей хорошо подходит для склеивания слоистой древесины, фанеры, фибры, изготовления моделей и т. п. Важнейшим свойством полученных клеевых соединений является их стойкость по отношению к холодной и горячей воде.

ТАРЕЛКИ ДЛЯ НАЧИНАЮЩИХ ЖОНГЛЕРОВ

Мы не раз восхищались искусством жонглеров, удерживающих в равновесии на длинных бамбуковых шестах вращающиеся тарелки. Вот бы и нам так! Прежде чем выходить на сцену, придется потренироваться дома. Но, увы, уже через несколько секунд первая тарелка превратится в осколки. Следующие тарелки ожидает та же печальная участь. Хорошо было бы иметь небьющиеся тарелки! И достать их теперь нетрудно: уже несколько лет такие тарелки, а также чашки и бидоны из меладур - пластмассы, относящейся к аминопластам - производится в ГДР. (В нашей стране подобная пластмасса выпускается под названием меланит. - Прим. перев.) Такая посуда не боится ударов, не имеет запаха и вкуса и выдерживает кипячение. Кроме того, она легкая - плоская тарелка диаметром 234 мм весит всего 265 г, тогда как фаянсовая тарелка такого же размера - 480 г. Это не только облегчает труд работников обычных столовых, но особенно удобно для всех едущих, плывущих и летящих кухонь и ресторанов - в поездах, на кораблях и самолетах. Кроме того, меладур плохо проводит тепло, и поэтому пища в нем долго остается горячей. Меладур успешно используется и для изготовления предметов

домашнего обихода, игрушек, канцелярских товаров, санитарно-технического оборудования, дверных ручек, для отделки мебели, а также для изготовления электротехнических деталей.

Если кусочек такой смолы внести в пламя, то запахнет аммиаком, метаналем и как будто рыбой. Это подтверждает, что мы, действительно, имеем дело с аминопластом.

СЕМЬЯ ТЕРМОПЛАСТОВ

Пластмассам можно придавать требуемую форму самыми разнообразными способами. Их можно отливать и прессовать, прокатывать и протягивать, выдувать и вспенивать, пряхсть, сваривать и склеивать. Пластмассы хорошо поддаются механической обработке - их можно строгать, фрезеровать, обтачивать и сверлить. Химики открывают все новые типы пластмасс, а это требует от инженеров и техников создания новых машин для их переработки. При этом приходится в каждом случае учитывать особенности пластмасс, природу входящих в них наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов и других добавок. При переработке термопластов очень важен правильный температурный режим. Мы знаем, что термопласты при нагревании переходят в пластическое состояние, а при охлаждении снова затвердевают, причем эту операцию можно повторять сколько угодно раз. Однако при слишком сильном нагревании они разлагаются, поэтому соответствующие машины обязательно должны быть снабжены приборами для измерения и автоматического регулирования температуры.

Обычно термопласты перерабатывают с помощью экструдеров (червячных прессов), каландров и машин для литья под давлением.

СОБЕРЕМ И РАЗБЕРЕМ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИСТИРОЛА

Катушки, кассеты и бобины для магнитофонной ленты, цоколи радиоламп, облицовочные плиты, шкалы приборов, скобы и хомуты для крепления кабелей, аккумуляторные банки, ручки инструментов и приборов, пленки, абажуры, детали клемм, футляры, принадлежности для бритья, игрушки, посуда, плитки для отделки мебели, пудреницы, крышки для банок и бутылок, коробки, детали электрических выключателей, авторучки... - этот перечень изделий из полистирола можно было бы продолжать еще долго. Применение полистирола очень разнообразно - от пленки в конденсаторах толщиной 0,02 мм до толстых плит из пенополистирола, используемых в качестве изоляционного материала в холодильной технике.

Для следующих опытов нам понадобится кусочек по возможности неокрашенного полистирола. Вероятно, где-нибудь дома или во дворе удастся найти расколотую пластмассовую мисочку, кружку, салатник или кассету от магнитофонной пленки. Правда, мы не знаем точно, сделана ли эта вещь именно из полистирола, но это можно быстро проверить с помощью пробы на сгорание. Для полистирола характерно коптящее пламя с цветочным сладковатым запахом (Этот запах корицы обычно можно обнаружить, уколов исследуемый предмет раскаленной иглой - Прим. перев.). Если к тому же предмет падает на пол с металлическим звоном, то скорее всего он нам подойдет.

Как мы уже знаем, все полимеры образуются из мономеров. Термопласты получаются в результате реакции полимеризации.

Полимеризацией называют процесс соединения многих молекул, содержащих кратные связи, в одну большую молекулу (макромолекулу). В отличие от поликонденсации при этом не образуются побочных низкомолекулярных продуктов. Некоторые полимеры, например полистирол и полиметилметакрилат (органическое стекло), можно превратить обратно в момеры. Такое превращение называется деполимеризацией. Этой реакцией мы теперь и займемся.

Деполимеризация полистирола

Возьмем круглодонную колбу на 0,5 л и холодильник и соберем простой прибор для перегонки. Пробки обмотаем алюминиевой фольгой. Если потребуется присоединять друг к другу стеклянные трубки, соединим их вплотную. Можно провести опыт и проще. Для этого вместо колбы возьмем по возможности большую пробирку и закрепим ее в штативе наклонно. Затем согнем длинную стеклянную трубку под углом 120° , так чтобы одно ее колено получилось длиной 4 см, а другое - 40 см. Вставим эту трубку в пробирку коротким коленом, используя либо корковую пробку, либо резиновую, обмотанную алюминиевой фольгой. Для конденсации паров мономера достаточно будет воздушного охлаждения. Полученные капли мономера соберем в другую пробирку.

В колбу поместим 50 г полистирола в виде кусочков и осторожно, передвигая горелку, равномерно нагреем колбу. Когда полимер начнет плавиться, можно нагревать сильнее. Полистирол закипает с образованием белых паров, и из холодильника в приемник стекает по каплям вначале желтоватая, а затем бесцветная, прозрачная, как вода, жидкость. Это стирол

- мономер, который, однако, содержит также примеси димера и тримера стирола, то есть продуктов присоединения друг к другу двух или трех его молекул. Последние кипят при $310 \pm 5^\circ\text{C}$ и выше.

Через 1,5-2 часа мы получим около 35 г жидкости, то есть выход составляет 70 % по отношению к исходному количеству полистирола. Прекратим опыт, дадим остыть и ополоснем все части прибора бензолом. (Бензол огнеопасен и ядовит!)

Тем, кто хорошо обеспечен химической посудой, следует иметь в виду, что деполимеризацию, которая происходит при $300-400 \pm C$, можно также проводить в приборе на шлифах под вакуумом приблизительно 2 мм рт. ст. Однако правильное обращение с установкой, которая находится под вакуумом, требует большого опыта работы в лаборатории. Прибор должен быть собран безупречно, иначе может случиться взрыв.

Образующийся мономер очищают, перегоняя его еще раз с добавлением нескольких крупинок серы в качестве стабилизатора.

Получение полистирола

Полученную прозрачную жидкость - стирол - снова превратим в полистирол. Для полимеризации понадобятся нагревание и катализатор. В промышленности в качестве катализатора применяют перекись бензоила в количестве 0,1-0,5 % от массы мономера и проводят полимеризацию при $80-100 \pm C$. (Осторожно! Сухая перекись бензоила - взрывчатое вещество. Поэтому ее обычно используют в увлажненном состоянии.) Если удастся достать перекись бензоила, то проведем опыт следующим образом. В шесть пробирок нальем равные количества стирола - по 5-10 г в каждую пробирку

- и затем добавим катализатор в возрастающих количествах-0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 1 % (масс.). Содержимое пробирок нужно перемешать и выдержать их в сушильном шкафу при $80 \pm C$ в течение 24-62 часов.

Если же перекиси бензоила нет, то можно провести опыт иначе. В колбу на 100 мл вставим обратный холодильник (можно использовать посуду на шлифах или вставить холодильник в пробку, обмотанную алюминиевой фольгой) и нагреем в ней 30 г стирола и 10 мл 30 %-ного раствора пероксида (перекиси) водорода. При необходимости можно позднее добавить через холодильник еще немного пероксида водорода. Колбу нужно греть горелкой через асбестированную сетку или на песочной бане в течение нескольких часов. Масса постепенно будет становиться все более вязкой и, наконец, при охлаждении затвердеет. Чтобы извлечь ее из колбы, придется либо снова ее расплавить и вылить в чашку, либо экстрагировать ее бензолом, либо разбить колбу.

Определим температуру размягчения и плотность полученного полистирола, исследуем его растворимость и поведение по отношению к различным химическим реактивам. Полистирол растворяется в ацетоне, эфире, тетрахлорметане (четырёххлористом углероде), бензоле и метилбензоле (толуоле). Он неустойчив по отношению к концентрированной серной кислоте, с другими же кислотами, а также со щелочами не реагирует. Куски полистирола легко можно прочно склеить. Для этого смочим склеиваемые поверхности бензолом или другими растворителями, плотно сожмем и выдержим под небольшим давлением.

Итак, мы познакомились с основными свойствами полистирола. Остается еще разобраться в том, как собственно происходит полимеризация стирола. Процесс состоит из трех стадий. Вначале в некоторых из многих молекул, содержащихся в реакционном сосуде, благодаря повышенной температуре и присутствию катализатора расщепляются двойные связи. Иными словами, эти молекулы активируются (первая стадия полимеризации):

Затем активные частицы активируют следующие молекулы стирола II соединяются с ними, образуя цепь (следующая стадия):

Рост цепи прекращается, если соединяются две растущие цепи или если к растущей цепи присоединяется другой остаток, например фрагмент катализатора. Эта стадия называется обрывом цепи:

Упрощенная формула полистирола имеет вид:

Разумеется, мы не сможем изобразить все полученные цепные молекулы. Но в этом и нет необходимости. Достаточно лишь указать основное звено цепи и степень полимеризации n . Изменяя условия полимеризации, мы можем регулировать величину n . При высоких температурах полимеризация происходит очень быстро с образованием коротких цепей, и полимер получается хрупким. В промышленности требуется высокая степень полимеризации.

В ГДР полистирол производится на комбинате синтетического каучука, к которому относятся заводы в Шкопау, Аммендорфе и Рюбеланде. Только на главном предприятии в Шкопау работает 20 000 человек. Этот комбинат является крупнейшим в ГДР поставщиком химической продукции для экспорта.

Технология там основана пока, главным образом, на использовании карбида, однако в ближайшие годы благодаря сырью из других социалистических стран все большая доля исходного мономера будет получаться из нефти.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД - ВАЖНЕЙШАЯ ПЛАСТМАССА

Месторождения цветных металлов на Земле, и раньше не такие уж богатые, быстро исчерпываются. Между тем, их потребление все время растет в связи с ростом машиностроения и вообще с развитием техники. Эту диспропорцию помогают устранить пластмассы.

Слово поливинилхлорид в наши дни можно услышать очень часто. Например, во многих отраслях химической промышленности он вытеснил свинец. Из него изготавливают крупные детали контактных аппаратов для производства серной кислоты. Кроме того, поливинилхлорид успешно применяется в строительном деле (Из него делают покрытия для полов, гибкие трубы, пластины и блоки для тепло- и звукоизоляции - Прим. перев.). Скоро уйдут в прошлое водосточные желоба и трубы, вентиляционные трубы из листового оцинкованного железа. После того как в результате добавления пластификатора - диалкилфосфонстеарата - удалось довести морозостойкость поливинилхлорида до $-45 \pm C$, этот материал приобрел множество новых почитателей.

В ГДР поливинилхлорид занимает первое место среди всех пластмасс (В нашей стране по объему производства поливинилхлорид занимает среди пластмасс второе место, уступая только полиолефинам - полиэтилену и др.

- Прим. перев.). Он выпускается, главным образом, на комбинате синтетического бутадиенового каучука в Шкопау и на химических заводах в Биттерфельде и Эйленбурге. Сырьем для его производства сколько угодно - это вода, известняк, уголь и поваренная соль.

Многообразные возможности применения поливинилхлорида в достаточной мере используются лишь в последние годы, хотя этот полимер известен давно. В 1912 г. Клатте разработал основы технологии его производства, в 1926 г. он впервые был изготовлен в промышленности, а с 1934 г. в Германии началось его производство в крупных масштабах в Биттельсфельде, Шкопау и Людвигсхафене.

Опыты с поливинилхлоридом

Для опытов с поливинилхлоридом мы наверняка найдем достаточное количество материала. Нам понадобится несколько полосок жесткого поливинилхлорида (винипласта). Их можно нарезать, например, из плиток для покрытия пола. Еще легче найти дома мягкий поливинилхлорид (пластикат) - в виде порванной скатерти, плаща или накидки, занавески для ванны и т. д.

Вначале посмотрим, как ведет себя поливинилхлорид при нагревании и при обработке кислотами, щелочами и органическими растворителями. Кроме того, попробуем соединить друг с другом кусочки поливинилхлорида с помощью сварки.

Для сварки горячим воздухом нам понадобится "сварочный пруток", который мы изготовим, нарезав тонкие полоски из поливинилхлоридной пленки. На стыке двух кусков поливинилхлорида напильником выточим бороздку для сварочного шва, так чтобы в разрезе она имела форму латинской буквы V (см рисунок). Закрепим оба куска на дощечке, поместим "сварочный пруток" в бороздку для шва и обработаем линию сваривания током горячего воздуха из паяльной трубки, используя для нагревания воздуха горелку Бунзена или паяльную горелку. При отсутствии воздуходувки можно продувать воздухом.

Для контактной сварки возьмем нагретый до $250 \pm C$ металлический стержень, например паяльник, и проведем им между двумя наложенными друг на друга полосками поливинилхлоридной пленки. Размягченные места плотно прижмем друг к другу с помощью деревянной скалки или валков для отжима белья в стиральной машине. Если достаточно потренироваться, то мы вскоре в совершенстве овладеем техникой переработки поливинилхлорида. Эти навыки пригодятся при изготовлении простых приборов, необходимых для оснащения лаборатории (штативов для маленьких пробирок и пипеток и т. п.).

ОРГАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО

Что такое стекло? Короткий и четкий ответ мы можем найти в энциклопедическом словаре: "Стекло - изготовленный в результате плавления хрупкий и прозрачный материал, состоящий из оксида кремния SiO_2 и окислов металлов". Обычное стекло - это неорганический материал. Замечательным свойством этого материала является его высокая светопрозрачность. Однако стекло трудно перерабатывать, и оно слишком легко бьется. Этих недостатков не имеет органическое стекло, о котором пойдет речь дальше. Строго говоря, это вообще не стекло, а один из термопластов - полиметилметакрилат (полимер метилового эфира метакриловой кислоты). Оно хорошо пропускает не только видимый свет, но и ультрафиолетовые лучи.

Открытый немецким химиком Бауэром в Дармштадте, этот полимер под названием плексиглас или органическое стекло в виде листов и блоков поступил в продажу и вскоре стал незаменимым материалом во многих отраслях промышленности. В ГДР он некоторое время был дефицитным, но в наши дни положение изменилось. На азотном заводе в г. Пистерлице органическое стекло производится по последнему слову техники. Это стекло поступает в продажу под названием пиакрил-Р и отличается прежде всего легкостью, с которой оно поддается формованию, а также малой плотностью, высокой светопрозрачностью и прочностью. Оно применяется в машиностроении, авиастроении, вагоностроении и судостроении, для изготовления деталей оптических приборов, моделей, для оформления витрин, вывесок и т. д. Рифленое органическое стекло служит для остекления железнодорожных вагонов. Применение пиакрила позволяет ГДР экономить значительные средства.

Перечисленные области применения органического стекла далеко не исчерпывают всех его возможностей. Из него делают зубные протезы. Сейчас проводятся опыты по использованию органического стекла в качестве заменителя кости. В будущем органическое стекло, несомненно, найдет еще немало новых интересных областей применения.

ХИМИЯ ОДЕВАЕТ НАС КРАСИВЕЕ И ЛУЧШЕ

В солнечный весенний день 1801 г. в порт Сидней, расположенный на юге Австралии, прибыл парусник. Его капитан - лейтенант английской армии Мак-Артур - привез дюжину мериносов испанской породы - овец с тонкой однородной шерстью белого цвета. До этого овец в Австралии не было. Сегодня же их поголовье насчитывает там 140 миллионов и превышает поголовье овец во всех других капиталистических странах. Ежегодно в Австралии производится 700 000 т шерсти, что составляет около 30 % всего мирового производства.

В Германии мериносов начали разводить еще раньше. В 1765 г. один пастух пригнал из Штольпена в Заксен стадо из 92 баранов и 128 овец. Пеший переход занял около 6 недель. Эти овцы были доставлены в гамбургский порт из испанской области Эстремадура. Скрещивание испанских мериносов с германскими овцами позволило вывести такую породу овец, которая дает мяса и шерсти больше, чем их испанские предки.

В ГДР поголовье овец составляет около 2 миллионов. В ряде народных имений овцеводы добились образцовых результатов. Выведенные ими племенные животные вывозятся во многие страны мира и даже в Австралию. Мериносовая овца дает за одну стрижку 4,5-5 кг шерсти, а баран - больше 7 кг. Между тем, один шерстяной пуловер весит лишь около 800 г, а вязаная кофта 500-700 г. Из шерсти, которую ежегодно настригают в ГДР, можно было бы изготовить 20 миллионов пуловеров или 10 миллионов кофт. Однако из шерсти делают еще ковры, одеяла, чулки, носки, материалы для костюмов и пальто и т. п.

За последние 100 лет население Земли удвоилось. Но еще больше возросли потребности людей. Выработка природных волокон - шерсти, хлопка, натурального шелка, льна, конопли - стала заметно отставать от спроса. Так, за последние 40 лет она увеличилась лишь на 25 %, а спрос - на 100%.

Устранить это несоответствие помогла химия. Ежегодно на заводах производятся миллионы километров искусственного шелка и других химических волокон из природной целлюлозы или из угля, известняка, поваренной соли и воды. (В отличие от натуральных, имеющих природное происхождение, все остальные волокна вместе, изготавливаемые на заводах, в советской научной литературе называют химическими. "Полусинтетические" волокна, изготовленные в промышленности из природных полимеров, обычно называют искусственными, в отличие от синтетических волокон, изготовленных из синтетических полимеров. Правда, в некоторых книгах искусственными называют все волокна. - Прим. перев.)

За последние 15 лет объем мирового производства волокон увеличился в 3 раза, а доля ГДР в мировом производстве по сравнению с 1945 г. увеличилась в 20 раз.

Огромное значение химических волокон очевидно. В самом деле, если затраты труда на изготовление синтетического полиамидного шелка принять за 100 %, то для искусственного вискозного шелка они составят 60 %, для шерсти 450 %, а для натурального шелка еще больше - 25 000 %!

Шерсть на овце за 3 месяца отрастает в среднем на 50 мм. А на заводе химического волокна прядильная машина за 1 минуту вытягивает до 5000 м нити!

ВОЛОКНО ПОД УВЕЛИЧИТЕЛЬНЫМ СТЕКЛОМ

Волокна состоят большей частью из гигантских молекул с прямой цепью, которые характеризуются высокой степенью полимеризации. По своей химической природе они весьма различны. В зависимости от происхождения и способа получения мы разделим волокна на три группы:

натуральные волокна: шерсть и шелк, состоящие из белков; хлопок, лен и конопля, состоящие из целлюлозы;

"полусинтетические" волокна, которые получают в результате переработки природных веществ: различные виды искусственного шелка и штапельное волокно из целлюлозы, искусственное волокно из белка казеина;

синтетические (цельносинтетические) волокна - высокомолекулярные химические соединения, синтезированные из мономеров. К ним относятся, например, поливинилхлоридное, полиамидное, полиакриловое и полиэфирное волокно.

Химическая природа волокон определяет их устойчивость, способность к окрашиванию и набуханию. В свою очередь, способность к набуханию влияет на электрические свойства и на прочность во влажном состоянии. Теплоизолирующие свойства определяются общим строением волокон и состоянием поверхности. В самом деле, волокна с гладкой поверхностью прилегают друг к другу плотнее, чем извитые волокна типа шерсти, которые могут закручиваться в клубок или завиваться спиралью. Следовательно, в тканях из нитей с гладкой поверхностью, не может содержаться много воздуха, то есть они будут менее теплыми.

Часто даже по внешнему виду ткани можно сказать, из какого волокна она изготовлена. Мы приступим теперь к исследованию различных образцов тканей. Пинцетом выдернем из кусочка ткани несколько волокон и рассмотрим их под сильным увеличительным стеклом или, лучше, под микроскопом с увеличением в 200-400 раз.

На рисунке видно, что поверхность различных волокон при этом выглядит по-разному. На рисунке изображено также поперечное сечение волокон. Чтобы увидеть его, нужно сделать очень тонкие срезы волокон с помощью специального инструмента - микротомы.

Исследуем волокна

Шерсть состоит из тонких волоконцев - фибрилл, каждое из которых представляет собой целое скопление клеток. Эти волоконца покрыты чешуйчатой роговой оболочкой. Главная составная часть шерсти - кератин, белок, содержащий 4 - 5 % серы. Мы можем обнаружить серу и, тем самым, отличить шерсть от других волокон.

С этой целью поместим в пробирку немного сухой овечьей шерсти, нагреем ее и в парах над пробиркой подержим полоску фильтровальной бумаги, пропитанную раствором этаната (ацетата) свинца. А можно растворить немного шерсти в 5 %-ном растворе едкого натра и смешать полученный раствор с раствором этаната свинца. В обоих случаях появляется черная окраска, вызванная образованием сульфида свинца. (Осторожно! Этанат свинца ядовит!)

Надежнее всего мы выясним тип волокна по его поведению в пламени. Такой анализ провести легко: материал для исследования можно найти в маминой шкатулке с нитками для шитья, вязания и штопки, и, кроме свечи и пинцета, нам больше ничего не понадобится. Внесем нить в верхнюю зону пламени, тотчас вынем ее из огня и посмотрим, разгорается пламя или, наоборот, затухает. Кроме того, обратим внимание на запах. При нагревании сухой пробы в пробирке мы получим несколько больше продуктов разложения, достаточно для испытания их реакции лакмусовой бумажкой.

Шерстяные нити горят медленно и вспучиваются, после сгорания остается черная углеводная зола. Горение шерсти сопровождается запахом паленых волос. Выделяющиеся пары обнаруживают щелочную реакцию. Шерсть стойка к сильно разбавленным кислотам, но разрушается концентрированными кислотами и щелочами. С концентрированной азотной кислотой она дает при нагревании интенсивное желтое окрашивание (ксантопротеиновая качественная реакция на белок). Если затем пожелтевшую шерсть промыть водой и поместить в концентрированный водный раствор аммиака (нашатырный спирт), то она приобретет оранжевую окраску.

Натуральный шелк состоит из белка, не содержащего серы (проверить!). Нити шелка - сырца покрыты шелковым клеем - серицином, который удаляется при обработке кипящей водой или горячим мыльным раствором. Шелковые нити гладкие. Проба на сгорание выдает для шелка такой же результат, как и для шерсти. Стойкость его по отношению к щелочам несколько больше, чем у шерсти. Ксантопротеиновая реакция и для этого волокна дает положительный результат.

Хлопковым волокном называют волоски, покрывающие семена растения хлопчатника. Это волокно, очищенное от примесей, состоит из почти чистой целлюлозы. Под микроскопом одноклеточное волокно хлопка похоже на шланг, закрученный вокруг своей оси. Хлопок при комнатной температуре стоек к растворам щелочей, которые даже при нагревании разрушают его лишь частично, но быстро и полностью разрушается сильными кислотами. Хлопковые нити горят, распространяя запах горелой

бумаги. После сгорания остается светло-серая зола с желтоватым оттенком. Выделяющиеся при горении пары имеют слабокислую реакцию.

У искусственных шелков и "целлюлозной шерсти" (вискозного штапеля) волокна не закручены. По сравнению с хлопком они более гладкие, блеск сильнее, а прочность в мокром виде, за исключением ацетатного шелка, меньше. Вискозный и медно-аммиачный шелк при пробе на сгорание ведут себя так же, как хлопок. Ацетатный шелк горит и плавится, выделяющиеся пары имеют кислую реакцию, а зола получается белая.

Синтетические волокна под микроскопом снаружи очень похожи на описанные выше "полусинтетические", но на срезе они выглядят иначе (см. рисунок). Их нити, если они изготовлены прядением из расплава, могут иметь своеобразное поперечное сечение, а в последнее время встречаются даже полые нити. Волокна этой группы можно различить, прежде всего по поведению в пламени, а также при сухой перегонке (нагревание в пробирке).

Ниже указаны основные отличительные признаки синтетических волокон:

(Здесь и далее в книге приведены названия волокон, выпускаемых в ГДР. В нашей стране подобные волокна выпускаются под другими названиями: хлорированное поливинилхлоридное волокно - хлорин, полиамидное - капрон, амид, полиакрилонитрильное - нитрон, полиэфирное - лавсан. - Прим. перев)

Тип волокна

Поведение в пламени, цвет пламени, характер горения, запах, реакция паров

Поливинилхлоридное (пивиацид)

Не воспламеняется, а спекается, приобретая при этом черный цвет. Запах едкий (HCl), пары окрашивают синюю лакмусовую бумажку в красный цвет

Полиамидные волокна (дедерон, нейлон)

Плавятся и текут по каплям, издавая отвратительный запах мышьиного помета. Пары имеют щелочную реакцию. Остаток - твердая масса с окраской от коричневой до черной

Полиакрилонитрильные волокна (вольпрюла)

Горят быстро, с потрескиванием, желтым пламенем, остаток - твердый, черного цвета. Пары пахнут паленым рогом и обнаруживают щелочную реакцию

Полиэфирные волокна (гризутен)

Воспламеняются с трудом, горят медленно желтым коптящим пламенем. Пары коричневатые, имеют щелочную реакцию

При достаточной тренировке можно научиться свободно различать образцы пряжи только по запаху при пробе на сгорание. Иногда удается определять таким образом даже тип волокон в смешанных тканях.

Руководствуясь схемой экспресс-анализа текстильных волокон, читатели могут провести множество опытов по анализу волокон.

ШЕЛК И ШЕРСТЬ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Оболочки клеток растений состоят, главным образом, из целлюлозы - полисахарида, которому отвечает брутто-формула $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулы целлюлозы отличаются от крахмала, имеющего такую же брутто-формулу, более высокой степенью полимеризации. Последняя у целлюлозы составляет 2500-3000 и иногда доходит даже до 4000, тогда как у крахмала она находится в пределах 600-900. Кроме того, целлюлоза построена из звеньев (-глюкозы, а крахмал - из (-глюкозы. Указанные формы глюкозы очень мало отличаются друг от друга своим пространственным строением:

(-глюкоза (-глюкоза

Однако, как ни мало это различие, оно сказывается на строении полимеров и на их свойствах.

Например- две молекулы α-глюкозы связываются с образованием мальтозы-солодового сахара (упрощенная формула):

Две молекулы р-глюкозы связываются с образованием целлобиозы (упрощенная формула):

При дальнейшем отщеплении воды образуются новые кислородные мостики:

Приведенные формулы дают представление о пространственном строении молекул. Чтобы сделать более отчетливым положение плоскости кольца, в них обозначены жирными линиями те связи, которые обращены вперед, к читателю. Остальные же связи кольца находятся сзади, как бы уходя за плоскость экрана.

Правда, различие в свойствах целлюлозы и крахмала вызвано не только различием в строении звеньев, из которых они состоят. Молекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, не имеют разветвлений, то есть они построены более упорядоченно. Обычно цепи молекул целлюлозы располагаются параллельно друг другу и образуют между собой связи за счет так называемых водородных мостиков

(водородная связь - соединение двух атомов (в данном случае атомов кислорода разных молекул) посредством атома водорода. Прочность этой связи намного меньше, чем прочность других, "обычных" химических связей в молекуле целлюлозы - Прим. перев.). Так возникает волокно. При переработке целлюлозы молекулы ее частично расщепляются, и степень полимеризации уменьшается до 200-1000.

В древесине, помимо целлюлозы, содержатся и другие вещества. Например, по данным анализа, сухая древесина ели имеет такой состав:

Целлюлоза

47%

Гемицеллюлоза (полисахарид, сходный с целлюлозой)

20%

Лигнин

30%

Древесная камедь и смола

3%

Для получения чистой целлюлозы, необходимой для изготовления искусственного шелка и вискозного штапельного волокна, из древесины нужно, прежде всего, удалить лигнин и смолу. С этой целью измельченную древесину (щепу) нагревают под давлением в огромных аппаратах объемом несколько сотен кубических метров, либо с раствором бисульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (сульфитная варка), либо со щелочным раствором NaOH и Na_2S (сульфатная варка). При этом лигнин переходит в раствор, а целлюлоза не растворяется. Ее очищают, отбеливают и обезвоживают. Растворы, которые образуются в больших количествах при варке древесины, - щелоки - обычно подвергают дальнейшей переработке.

Обнаружение лигнина

Газетную бумагу изготавливают из кашицы, которая образуется при тонком измельчении древесины в специальных аппаратах непрерывного действия. Поэтому она содержит все составные части древесины. Докажем присутствие в ней лигнина. Нанесем на бумагу каплю раствора гидрохлорида анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{-HCl}$ (его получим, растворив несколько капель анилина в 5 %-ной соляной кислоте). При этом бумага приобретает желтую окраску. Чертежная бумага, если не придавать значения едва заметному изменению окраски, не дает такой реакции.

При изготовлении искусственных волокон необходимо либо растворить саму целлюлозу - при этом разрываются связи между ее параллельно расположенными молекулами, либо так изменить ее химическое строение, чтобы после этого она растворялась в соответствующих растворителях. Второй способ открыл в 1891 г. француз, граф де Шардонне. Он пронитровал отходы хлопка и растворил полученный динитрат в смеси спирта с эфиром. При продавливании раствора через тонкое отверстие и последующем испарении растворителя удалось получить нить. Так называемый шелк Шардонне, который с 1896 г. стали изготавливать на опытном производстве в Безансоне, слишком легко воспламенялся и к тому же дорого стоил. Поэтому он не мог получить признания.

Изготовление шелка Шардонне

Растворим полученный нами динитрат целлюлозы, смеси спирта с эфиром и отфильтруем этот раствор через стекловату. Затем с помощью горелки оттянем короткую стеклянную трубку или пробирку - так, чтобы на конце ее получилось очень узкое отверстие. Можно использовать и старый ненужный шприц. Изготовленную фильеру заполним раствором и вставим в нее пробку со стеклянной трубкой, на которую надет резиновый шланг. Если осторожно подуть в шланг, то раствор будет выдавливаться из отверстия. В слегка нагретом воздухе он затвердеет, образуя нить (Ввиду легкой воспламеняемости шелка Шардонне и эфира опыт нужно проводить с осторожностью! В этом опыте безопаснее провести прядение мокрым способом, продавливая раствор коллаксила в воду - Прим. перев.).

Метод сухого прядения, который мы использовали в этом опыте, еще применяется и в наши дни в промышленности в крупном масштабе, например при изготовлении ацетатного шелка. Последний получают следующим образом. Отходы хлопка при перемешивании обрабатывают ледяной этановой (уксусной) кислотой и ее ангидридом в присутствии небольшого количества серной кислоты, которая служит катализатором. Образуется триацетат целлюлозы - эфир целлюлозы с уксусной кислотой, у которого этерифицированы все три гидроксильные группы в каждом остатке глюкозы, из которых построена целлюлоза. Это вещество подвергают затем обратному превращению в более легко растворимый диацетат целлюлозы. Последний растворяют в пропаноне (ацетоне) или смеси этанола с бензолом и получают прядильный раствор. Для изготовления нитей этот раствор продавливают через

фильеры - металлические или фарфоровые диски с очень узкими отверстиями - в прядильную шахту, продуваемую нагретым воздухом. При этом растворитель испаряется и удаляется вместе с потоком воздуха. Пары растворителя конденсируют и снова используют в производстве.

Изготовление ацетатного шелка

Для опыта нам нужен ацетат целлюлозы (ацетилцеллюлоза). Возьмем фотопленку и удалим с нее бромосеребряный желатиновый слой. При выдерживании пленки в горячей воде он набухает и легко снимается. После этого проверим растворимость пленки в пропаноне (ацетоне). Смешаем ацетат целлюлозы с таким количеством пропанона, чтобы получилась густая каша. Полученную массу медленно (!) выдавим из шприца без иглы, осторожно намотаем полученную нить на рамку из изогнутой стеклянной палочки и высушим. Сушку можно ускорить при обработке умеренно подогретым воздухом. Для этого можно использовать, например, электрическую плитку с закрытым нагревательным элементом, как показано на рисунке. (Ни в коем случае не применять источник открытого огня!)

Ацетатный шелк - ценное волокно, относящееся к числу полусинтетических. Он превосходит натуральные волокна по прочности в мокром виде. По блеску и гладкости нитей ацетатный шелк лучше натурального шелка, но уступает ему в эластичности и прочности.

Ацетатный шелк не окрашивается обычными красителями для шерсти и хлопка. Поэтому для него потребовалось создать особую группу красителей. По той же причине при обработке красителями для шерсти или хлопка смешанных тканей, в состав которых входит ацетатный шелк, можно получить своеобразные расцветки.

Чистую целлюлозу (из отходов хлопка или из древесины), не изменяя ее химического состава, можно растворить в растворе комплексного соединения

- гидроксида тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Такой раствор впервые получил еще в 1857 г. Швейцер. Немецкий исследователь Фремери в 1898 г. разработал технологию изготовления нового типа искусственного шелка, который получил название медно-аммиачного шелка. По этому способу отходы хлопка растворяли в растворе указанного комплекса меди - в наши дни его называют реактивом Швейцера - и после фильтрования и процесса созревания полученный раствор протягивали через стеклянные капилляры диаметром 0,1 мм в слабо подщелоченную воду. В результате получались нити, обладающие замечательным блеском.

Изготовление медно-аммиачного шелка

Этот опыт нам удастся провести только при точном соблюдении приведенной прописи.

В химический стакан нальем 20 мл воды и будем добавлять измельченный в тонкий порошок сульфат меди до тех пор, пока он, несмотря на перемешивание, не перестанет растворяться. 10 мл полученного насыщенного раствора разбавим 100 мл воды и из бюретки добавим по каплям при перемешивании 30%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции. Реакцию раствора будем проверять, отбирая капли его стеклянной палочкой и касаясь этой палочкой красной лакмусовой бумаги. По показанию бюретки запишем, сколько щелочи понадобилось добавить. Остальное количество раствора сульфата меди - около 10 мл - без предварительного разбавления смешаем с 10 мл 25 %-ного водного раствора аммиака и добавим столько же 30 %-ного раствора едкого натра, сколько понадобилось добавить к первой порции раствора сульфата меди. Обычно щелочи расходуется 0,2-0,3 мл или меньше. Полученный раствор имеет интенсивную синюю окраску. Теперь растворим в нем приблизительно 1 г мелко нарезанной фильтровальной бумаги, бинта или ваты и оставим полученный довольно вязкий раствор на 10 минут. Если не вся целлюлоза растворилась, профильтруем раствор через стекловату.

Теперь изготовим из стеклянной трубки фильеру (см. рисунок). Кусочком резинового шланга соединим ее с тем сосудом (широкой стеклянной трубкой или воронкой), в котором должен находиться прядильный раствор. Под фильерой поставим кристаллизатор - широкую плоскую чашу - и заполним его 20-30 %-ным раствором едкого натра. Этот кристаллизатор послужит в нашем опыте осадительной ванной.

В сосуд, соединенный с фильерой, нальем прядильный раствор и подождем, пока из отверстия фильеры не выйдет первая капля. После этого опустим фильеру в осадительную ванну и пинцетом будем медленно вытягивать из фильеры образующуюся нить. При тщательном выполнении опыта можно получить нить длиной 0,5-1 м. Полученную нить нужно выдержать еще 2 минуты в осадительной ванне, промыть в стакане чистой водой и для удаления меди обработать 2 %-ной серной кислотой до обесцвечивания. После этого снова промоем нить водой и в заключение высушим. Посуду, использованную в этом опыте, вымоем, и соберем такой же прибор для изготовления другого типа искусственного шелка - вискозного шелка.

Изготовление вискозы

В колбе Эрленмейера тщательно перемешаем 3 г чистой целлюлозы (можно взять фильтровальную бумагу) с 18 %-ным раствором едкого натра (плотность 1,2 г/см³) и оставим на 1 час. Обработанную щелочью целлюлозу отфильтруем и тщательно отожмем для удаления избытка щелочи, добавим 5 мл сероуглерода CS₂ и оставим на 3 - 5 часов (Сероуглерод очень ядовит, легко воспламеняется и имеет отвратительный запах. Работать с ним можно только под вытяжкой. - Прим. перев.).

При этом целлюлоза подвергается так называемому ксантогенированию. Образуется масса, имеющая окраску от желтой до коричневой. Иногда сверху над ней остается бесцветный прозрачный слой сероуглерода. Мы должны слить его, стараясь отделить сероуглерод как можно полнее. Полученную очень вязкую массу - ксантогенат целлюлозы - растворим в 30-40 мл 2,5 %-ного раствора едкого натра (плотность 1,03 г/см³). Эту желтую вязкую жидкость-раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе едкого натра - называют вискозой (от латинского *viskosus* - вязкий). Для так называемого созревания нужно выдержать вискозу в тщательно закрытой колбе.

На следующий день попробуем формовать из вискозы волокно с помощью прибора, уже использованного нами для изготовления медно-аммиачного шелка. Диаметр отверстия фильеры должен быть 0,3-0,5 мм. Осадительную ванну заполним 10-15 %-ной серной кислотой или, лучше, нагретым до 50 ±С раствором 12 мл концентрированной серной кислоты, 30 г сульфата натрия и 1 г сульфата цинка (Осторожно! Сульфат цинка ядовит!) в 100 мл воды. Нить нельзя быстро вытягивать из осадительной ванны. Изготовленную нить нужно промыть водой для удаления серы, обработать горячим 15 %-ным раствором сульфита натрия, промыть 0,5 %-ной соляной кислотой, затем снова водой и в заключение высушить.

Штапельное волокно получают из вискозы, протягивая ее одновременно через множество (до 15 000) тончайших отверстий. Нити, выходящие из нескольких отверстий, скручиваются вместе в жгут. После дальнейшей обработки их разрезают на так называемые штапельки длиной 30-200 мм. Затем волокно обрабатывают еще соответствующими растворами, чтобы придать ему извитость и ворсистость, свойственную шерсти.

В наши дни вискозный шелк приобрел наибольшее значение из всех полусинтетических волокон. Открытый Тофеном и Стирном в Англии, он после первой мировой войны получил признание и в других странах. Только в ГДР выпускается ежегодно более 25 000 т тканей из искусственного шелка и 110000 т штапельных тканей.

ХИМИЯ ОТКРЫВАЕТ НОВЫЕ ПУТИ

Недавно на международной ярмарке в Лейпциге внимание посетителей привлекла к себе вывеска над павильоном одной английской фирмы, торгующей текстильными изделиями. По распоряжению управляющего этой фирмой, из огромных букв были собраны слова: "Шерсть нельзя заменить ничем!" Ну что же, ему нельзя отказать в умении рекламировать свой товар. Однако этот бизнесмен не учел, что на той же самой выставке других павильонах были представлены великолепные ткани, изготовленные полностью или преимущественно из синтетических волокон; пряжа и нитки, обладающие такими достоинствами, которых нет у натуральных волокон.

Даже закоренелые скептики, которых раньше было не так уж мало, в последние годы могли воочию убедиться в том, что целлюлозные волокна по прочности, стойкости к воде, погоде, свету, бактериям и насекомым, эластичности и способности защищать от холода часто превосходят волокна природного происхождения - шерсть, хлопок и шелк.

Химики во многих странах непрерывно трудятся над созданием новых волокон и улучшением качества уже известных.

Не отстают от них и технологи. Изменяя состав сырья и технологию его переработки, они улучшают качество тканей и придают им ряд особых свойств, например делают их водоотталкивающими или не теряющими форму. В результате на международном рынке непрерывно появляются новые марки тканей.

Всего химики уже предложили почти 1000 различных типов синтетических волокон, однако из них лишь несколько производятся промышленностью в крупных масштабах. В настоящее время в ГДР наибольшее значение имеют четыре типа волокон: поливинилхлоридные, полиамидные, полиакрилонитрильные и полиэфирные.

Выбор именно этих волокон обусловлен не только химическими, физическими и технологическими факторами, но и, прежде всего, экономическими причинами. При массовом производстве сырье обязательно должно быть дешевым и легкодоступным. Кроме того, необходимо, чтобы свойства

конечных продуктов можно было варьировать в широких пределах. Упомянутые типы волокон удовлетворяют всем этим требованиям.

Первое целлюлозно-синтетическое волокно было выпущено промышленностью в 1934 г. под названием волокно РС. Оно было изготовлено на основе поливинилхлорида. В результате хлорирования винилхлорида (см. схему) можно получить 1,1-дихлорэтен (несимметричный дихлорэтилен, винилиденхлорид). Из него получают волокна с повышенной термостойкостью. Обычно это соединение подвергают сополимеризации с винилхлоридом:

Так получают сополимеры на основе 1,1-дихлорэтена. Поливинилхлоридные волокна устойчивы к кислотам и щелочам. Кроме того, они отличаются прочностью в мокром состоянии и негорючестью. Эти свойства особенно ценны для защитной одежды, уплотнений, фильтровальных тканей, рыболовных сетей, пожарных шлангов, канатов, театральных декораций и др. Материал вилан-вэше из поливинилхлоридного волокна, изготавливаемый в ГДР на фабрике в Вольфене, хорошо удерживает тепло. Белье из него при ношении накапливает высокий электростатический заряд и поэтому особенно рекомендуется тем, кто страдает ревматизмом (Подобными лечебными свойствами обладают изделия, выпускаемые в нашей стране из поливинилхлоридного волокна под названием хлорин. - Прим. перев.). Правда, вследствие низкой температуры размягчения поливинилхлоридных волокон (от 80 до 90 ±С) одежду из этой ткани нельзя кипятить и гладить.

В ГДР производство поливинилхлоридных волокон достигло такого уровня, что она может полностью удовлетворить потребности не только свои, но и двух соседних социалистических стран - Польши и Чехословакии.

К группе полиамидных волокон относятся дедерон и нейлон (В нашей стране им соответствуют названия капрон и анид. - Прим. перев.). В их строении есть некоторое сходство с простыми белками - протеинами:

-NH-CHR1-CO-NH-CHR2-COфрагмент молекулы белка (полипептидная цепь), R1 и R2 - боковые цепи



дедерон



нейлон

Напомним, что разложение дедерона при нагревании сопровождается характерным запахом паленых волос. В качестве исходного мономера для получения дедерона используется белое кристаллическое вещество-капролактан.

Ни одно синтетическое волокно не распространено так, как дедерон. Дедерон (капрон) впервые предложен немецким ученым Шлаком в 1936 г., а нейлон - в 1931 г. Карозерсом в США. После этого менее чем за 20 лет их производство было налажено почти во всех индустриально развитых странах мира. В ГДР производство дедерона имеет огромное значение не только для удовлетворения внутренних потребностей страны, но и для продажи его другим странам.

Дедерон - легкий и одновременно очень прочный материал. Пара женских чулок из него весит всего лишь 10-20 г. Между тем, для их изготовления требуется более 10 километров нити.

Предел прочности дедерона на разрыв составляет около 57 кгс/мм², тогда как у латуни он равен 35-52, у меди 22-38, а у алюминия 10-20 кгс/мм². Кроме того, дедероновое волокно обладает высокой эластичностью, удовлетворительной стойкостью к действию разбавленных кислот и щелочей, а также исключительно высоким сопротивлением истиранию и продольному изгибу.

При изготовлении дедероновых чулок применяют метод формования нитей из расплава. Вязкую массу протягивают через фильеры со скоростью 900-1100 м/мин. В прядильной шахте под действием теплого воздуха нити затвердевают. После охлаждения их растягивают, при этом они становятся в 7 раз длиннее. В процессе растягивания макромолекулы в нитях располагаются параллельно друг другу, а между группами СО и группами NH соседних молекул, расположенных одна над другой, образуются водородные связи.

Благодаря этому прочность нитей на разрыв увеличивается в 5 раз.

Прядение дедерона (капрона) из расплава

Соберем прибор для формования нити из расплава. Для него понадобится маломощный нагревательный элемент (рефлектора или любого другого электроприбора - что удастся найти в магазинах электротоваров). (Изготовление подобных самодельных нагревателей из готовых узлов бытовых электронагревательных приборов подробнее описано в книге: Н. Чертков, И.

А. Черняк, Ю. А. Колударов. Самодельные демонстрационные приборы по химии. М., "Просвещение", 1976, - Прим. перев.). В этот нагревательный элемент вставим маленькую пробирку (для полумикроанализа) с оттянутым концом, как указано на рисунке. Включим его в сеть через реостат и, перемещая движок реостата, отрегулируем сопротивление нагревательного элемента так, чтобы внутри керамического цилиндра температура поддерживалась в пределах $210-220 \pm C$. В пробирку поместим кусочек стекловаты, а на него - кусочки капрона (нарезанную леску, куски щетки, капронового шнура и т.д.). Когда материал начнет плавиться, увеличим давление в пробирке, присоединив к ней умеренно надутую камеру от волейбольного мяча. Через отверстие в нижней части пробирки диаметром 0,2-0,4 мм будет выходить нить, которую нужно быстро вытягивать. В холодном состоянии нить можно растянуть.

Разумеется, пробирку можно нагревать и током горячего воздуха, получаемым при продувании воздуха через нагретую стеклянную или металлическую трубку. Нужно только учесть, что температура не должна быть выше указанной, потому что иначе капрон начнет разлагаться.

Этот опыт можно провести быстрее, хотя и не так изящно. В этом случае можно расплавить в пробирке немного капрона, отобрать стеклянной палочкой каплю расплавленного полимера и нанести ее на деревянную дощечку, лежащую на столе. Тотчас, пока масса еще горячая, из нее можно вытянуть палочкой длинную нить - во всю длину комнаты. Попробуйте растянуть такую нить, чтобы оценить ее прочность.

6. ЦЕННЫЕ "МЕЛОЧИ"

КОРОТКО О ХИМИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Еще в X веке до нашей эры, на дне Средиземного моря вблизи Тира - легендарного города в древней стране Финикии, воздвигнутого на скале у побережья нынешней Сирии, - ловили улиток-иглянок. (Современные зоологи называют их *Murex brandalis*.)

Сотням рабов приходилось изо дня в день нырять за этими улитками в море. Другие рабы выдавливали их, растирали с солью и подвергали дальнейшей переработке, состоявшей из многих операций. Добытое вещество вначале было белым или бледно-желтым, но под действием воздуха и солнечного света постепенно становилось лимонно-желтым, затем зеленым и, наконец, приобретало великолепную фиолетово-красную окраску. Полученный пурпур в течение нескольких веков был самым ценным из всех красителей. Он был тогда символом власти - право носить окрашенные пурпуром одеяния было привилегией правителей и ближайших к ним знатных особ. Окрашивание только одного квадратного метра ткани красителем, добытым таким способом, стоило очень дорого. Ведь для получения одного грамма пурпура нужно было обработать 10 000 улиток!

Изнурительный труд рабов Тира, которые надрывались для того, чтобы властители могли носить одеяние с пурпурной каймой, - не единственный в истории пример такого рода. Через несколько сотен лет индиго - фиолетово-синий краситель, добываемый из растения *Indigofera tinctoria*, стал одним из крупных источников наживы для британской Ост-Индской компании, сколотившей свое состояние грабежом. Корабли Ост-Индской компании ежегодно доставляли во все части света от 6 до 9 миллионов килограммов этого ценного красителя по цене 1 1/2 английских фунта, т.е. 30 марок золотом за килограмм.

В наши дни все давно привыкли к тому, что дешевые и в то же время яркие красители всех цветов и оттенков легко купить в магазине. Их изготовление теперь уже не требует непосильного труда рабов или населения колоний. Красители, в том числе пурпур и индиго, производят рабочие, техники и инженеры на химических заводах. Впрочем, пурпур и индиго утратили свою былую славу. Их вытеснили более светопрочные синтетические красители, широким выбором которых мы сегодня располагаем.

КРАСИТЕЛИ ИЗ ВОЛЬФЕНА

Как приступили к синтезу красителей? Кто первым открыл путь к нынешним успехам? Здесь следовало бы привести множество имен. События развивались подобно цепной реакции. Как только были достигнуты первые успехи, дальнейшее развитие становилось все более быстрым и приводило к еще большим достижениям.

В 1826, 1840 и 1841 гг. Унфердорбен, Фришце и Зинин независимо друг от друга получили из индиго анилин. В 1834 г. Рунге обнаружил анилин в каменноугольной смоле, в том же году он открыл фенол и несколько позже - первый краситель из каменноугольной смолы - розоловую кислоту. В 1856 г. юный Перкин в лаборатории Гофмана в Лондоне получил мовеин, а спустя 3 года Вергэну в Лионе удалось синтезировать фуксин (Первый синтетический краситель был получен в 1855 г. польским химиком, профессором Варшавского университета Натансоном, работавшим в то время в нашей стране - в г.

Юрьеве (Тарту). При нагревании анилина с дихлорэтаном он получил ярко-красный краситель, позднее выделенный Вергэном при окислении технического анилина и названный фуксином. Через полгода после этого, в 1856 г. 18-летний английский химик Перкин, работая во время каникул в своей домашней лаборатории, при неудачной попытке синтезировать хинин неожиданно получил яркий красновато-фиолетовый краситель - мовеин. Вместе с отцом и братом Перкин основал фирму и уже через год организовал производство мовеина в заводском масштабе. Тем самым Перкин положил начало созданию анилинокрасочной промышленности. - Прим. перев.). В 1868 г. Гребе и Либерманн раскрыли секрет ализарина - красного красителя, добываемого из корней марены. Затем последовали синтезы эозина и других фталеиновых красителей Байером и Каро и расшифровка строения красителей антраценового ряда Э. Фишером и О. Фишером. К концу XIX в. эти достижения увенчались внедрением в промышленность синтеза индиго по методу, разработанному Гейманном и другими химиками.

Уже в 1911 г. фирмы Германии экспортировали 22 000 т синтетического индиго. Выпуская одновременно 1 500 т дешевого синтетического ализарина, они почти полностью вытеснили природный ализарин, что привело к резкому сокращению разведения марены. В наши дни синтез красителей описан уже в 50 000 патентов и на мировом рынке насчитывается около 15 000 красителей самых различных оттенков.

В Германии на основе достижений науки быстро развивалась мощная анилинокрасочная промышленность. Возникло гигантское монополистическое объединение ИГ-Фарбениндустри, которому уже к началу первой мировой войны принадлежало 85 % всего мирового производства красителей. Этот трест приобрел в Германии положение государства в государстве. Известны многие его преступления, с том числе его роль застрельщика в развязывании второй мировой войны (Хозяева треста способствовали приходу фашистов к власти в Германии в 1933 г. и активно сотрудничали с ними в дальнейшем.

- Прим. перев.). В 1925 г. к этому тресту присоединилось предприятие "Агфа", основанное акционерным обществом по производству анилиновых красителей в Берлине. В ГДР оно превратилось в крупное социалистическое предприятие - завод синтетических красителей в Вольфене. В годы второй мировой войны это предприятие было сильно разрушено. 1 апреля 1952 г. после частичного восстановления советская военная администрация передала его ГДР. В наши дни завода Вольфене является частью химического комбината в Биттерфельде. Он выпускает около 700 различных продуктов, которые экспортируются в 36 стран. Среди них наряду с уже названными красителями - лекарственные и душистые вещества, косметические препараты азотные удобрения, средства для защиты растений, инсектициды, моющие средства и химические реактивы. Для их производства предприятие использует 1300 исходных и промежуточных веществ, включая такие простые вещества, как серная кислота и едкий натр.

Значительную часть продукции, изготовленной в Вольфеме, составляют красители. В том числе давно выпускаются сернистые черные красители и красители для хлопчатобумажного волокна черного и темно-синего цвета.

После 1945 г. в дополнение к этому развернулось производство новых красителей разных цветов. Появилось новое оборудование. Оно здесь обычно меньше по размерам, чем на других химических заводах, зато продукция несравненно ценнее.

Поскольку промышленность выпускает все новые волокна, постоянно возникает потребность и в новых красителях. Поэтому сейчас особое значение приобретает расширение ассортимента красителей а создание красителей новых оттенков. Здесь открыт необъятный простор для поиска. С 1957 г., например, выпускаются в Вольфене светопрочные и прочные к стирке купраминовые красители. Новые разработки позволяют ограничить импорт красителей и тем самым экономят государству средства.

ТАЙНА ЦВЕТА

Перед нами формула красителя относительно простого строения:

Его точное химическое название- n, n' -диметиламиноазобензолсульфонат натрия. Мы уже встречались с этим веществом, только когда мы применяли его в качестве индикатора, то называли иначе - Метиловым оранжевым. Для крашения этот краситель, правда, не годится, так как при добавлении кислоты желтая окраска переходит в красную.

Органические красители не случайно имеют сложное строение. Исследования многих химиков позволили установить связь между окраской соединения и его строением. Основу, или ядро, молекулы красителя, как правило, образует кольчатая структура. К ней должны быть присоединены носители цвета - хромофоры. Это всегда ненасыщенные группы:

$\text{CH}=\text{CH}$ - этиленовая группа

=C=O карбонильная группа (оксогруппа, кетогруппа)

-N=N- азогруппа

-N=O нитрозогруппа

-NO₂ нитрогруппа

Ядро и хромофорные группы вместе образуют окрашенную систему - хромоген. В большинстве случаев наличие только одного хромофора еще не дает окраски. Например, в молекуле оранжевого (-каротина - красителя моркови - содержится 11 двойных связей. Кроме того, цвет зависит от того, как именно хромофоры расположены и связаны между собой. Для усиления цвета, углубления его оттенка и для достижения большей прочности выкраски на волокне к ядру с хромофором должны быть присоединены дополнительные группы - ауксохромы. К ним относятся, прежде всего, гидроксильная группа OH и аминогруппа NH₂, которые не только влияют на окраску, но и вследствие своего кислого или основного характера повышают сродство красителя к волокну (С целью упрощения вопроса авторы приводят представления, которые, в основном, соответствуют хромофорно-ауксохромной теории цветности, сформулированной немецким ученым Виттом в 1876 г. Последняя оказала положительное влияние на развитие химии красителей, но в настоящее время во многом устарела. Современная электронная теория цветности рассматривает цвет как результат взаимодействия со светом электронного облака молекулы красителя - см., например: Б. И. Степанов. Введение в химию и технологию органических красителей. М., "Химия", 1971, - Прим. перев.). Несмотря на то, что эти правила давно известны, открытие нового красителя и в наши дни иногда бывает вызвано счастливой случайностью.

С учетом приведенных представлений рассмотрим подробнее формулу знакомого нам Метилового оранжевого:

Пользуясь нашим простым оборудованием и набором реактивов, мы, к сожалению, сможем синтезировать лишь некоторые из множества красителей, однако и эти примеры помогут нам понять, насколько богата и увлекательна эта область химии.

СИНТЕЗИРУЕМ КРАСИТЕЛИ ИЗ АНИЛИНА

Первый в мире патент на получение синтетического красителя из каменноугольной смолы был выдан восемнадцатилетнему Вильяму-Генри Перкину. За сходство с окраской цветка мальвы (по-английски mauve) Перкин назвал этот краситель мовеином. Вскоре фиолетовый цвет стал самым модным. Фирма "Перкин и К[±]", производившая мовеин, всячески содействовала этому, так как Перкину необходимо было убедить красильщиков в преимуществе нового красителя. Через Францию мовеин поставлялся и в германские государства.

Мовеин в пробирке

Мовеин образуется из технического аминбензола (анилина), содержащего толуидин, при действии сильного окислителя. Разотрем в порошок немного бихромата калия (осторожно - яд!), добавим к нему несколько капель воды

- до консистенции каши, прильем 2,5 мл концентрированной серной кислоты и полученную смесь взболтаем. При необходимости ее можно недолго погреть на слабом пламени газовой горелки. К 1 мл сырого анилина (яд!) добавим только что приготовленную хромовую кислоту и осторожно нагреем. Смесь приобретает фиолетовую окраску. Дадим ей остыть и извлечем краситель, добавляя 10-15 мл воды. Но предупреждаем: попытка окрасить ткань погружением в раствор мовеина не даст хорошего результата.

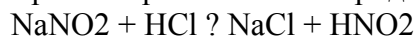
Синтезируем Анилиновый желтый

Вначале растворим в одной пробирке 2 г нитрита натрия (нитриты ядовиты!) в 10 мл воды, а в другой - 0,5 мл анилина в 5 мл денатурата. Оба раствора поставим в баню для охлаждения. Нитрит натрия предварительно можно получить из нитрата натрия при сильном нагревании его в пробирке. Затем в колбе Эрленмейера вместимостью 250 мл при эффективном охлаждении (лучше всего ледяной водой или снегом) смешаем 0,5 мл анилина с 2 мл концентрированной соляной кислоты. Образуется кристаллический, белый гидрохлорид анилина. Добавим к нему при перемешивании воду до полного растворения - всего около 10 мл. При непрерывном охлаждении и одновременном перемешивании медленно прильем в колбу Эрленмейера водный раствор нитрита натрия, подождем 2- 3 минуты и добавим приготовленный спиртовый раствор анилина. Образуется осадок, который, если мы все время тщательно охлаждали реакционную массу, остается желтым. Это и есть краситель Анилиновый желтый.

Попробуем использовать его для крашения ткани. Для этого нужно фильтрованием отделить краситель от раствора, затем промыть на фильтре холодной водой и в заключение высушить на воздухе.

Теперь попробуем разобраться, что происходило в колбе. Сначала у нас получилась солянокислая соль анилина (гидрохлорид анилина);

При этом израсходовалась не вся соляная кислота. Оставшаяся часть ее прореагировала с нитритом натрия с образованием хлорида натрия и азотистой кислоты:



Последняя с гидрохлоридом анилина, образовала окрашенное соединение - диазобензолхлорид:

Мы видим, что молекула этого соединения содержит хромофорную азогруппу $-\text{N}=\text{N}-$, которая уже была упомянута в начале этого раздела. Хотя диазобензолхлорид окрашен, он не окрашивает ткань, так как в нем нет ауксохромной группы. Поэтому нам приходится снова добавить анилин, чтобы ввести в молекулу красителя аминогруппу $-\text{NH}_2$:

(В приведенном рассуждении содержится неточность. Диазобензолхлорид имеет ионное строение:

Это вещество, называемое солянокислым фенилдиазонием, неустойчиво и легко подвергается превращениям, в частности, с образованием окрашенных соединений, однако само по себе не окрашено. Не следует путать входящую в состав этого соединения диазониевую группу $-\text{N}=\text{N}^+$ с хромофорной азогруппой $-\text{N}=\text{N}-$. - Прим. перев.)

Как и уже упомянутый Метиловый оранжевый, Анилиновый желтый относится к классу азокрасителей. Сейчас он редко применяется для крашения, так как его вытеснили лучшие желтые красители.

Анилиновый черный-краситель для хлопка

Открытый в 1863 г. Анилиновый черный относится к числу старейших органических красителей. Это популярный краситель хиноидного строения, имеющий брутто-формулу $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2$ (Столь давно найденный Лайтфутом Анилиновый черный замечателен своим великолепным, "сочным" черным цветом, на фоне которого особенно ярко выглядят рисунки, нанесенные другими красителями. В этом отношении с ним и сейчас не может сравниться ни один из черных красителей других классов. Поэтому вопрос о его строении в течение многих лет привлекает к себе внимание химиков. Однако загадка оказалась весьма сложной и до сих пор не решена до конца. Существенный вклад в решение вопроса внесли Вильштеттер и Грин (через 50 лет после открытия красителя!)