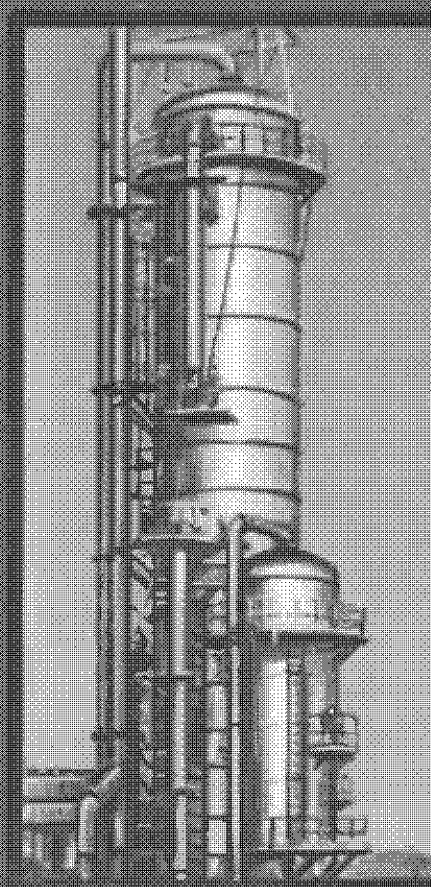


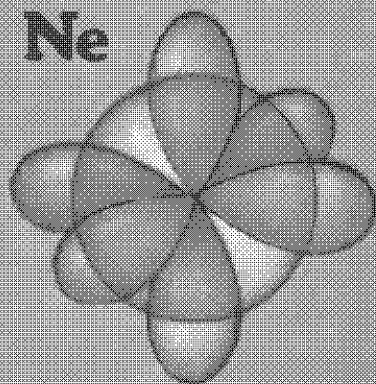
Г. П. ХИМИКО, С. П. СОЛНЦЕВ

ХИМИЯ

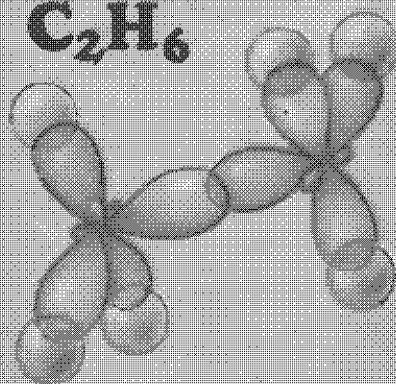
7-11



Ne



C_2H_6



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

[illegible]

26	Порядковый номер	26
Fe	ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ	ЖЕЛЕЗО
55,847	Атомная масса	55,847
Осциллограф	Электронная трубка	Осциллограф
Электронная трубка	Осциллограф	Электронная трубка

I	57	58	—	K
II	72	65	—	L
III	78	77	—	M
IV	88	74	—	N
V	78	78	—	O
VI	77	77	—	P
VII	76	76	—	Q

Li	Be	B
Металл	Металл	Неметалл

Г. Г. РУДНИЦА, С. Г. СЕБЕДАН

ХИМИЯ

7-11

Учебное пособие
для 7—11 классов
вечерней (сменной) средней
общеобразовательной школы

В 2-х частях

Часть II

Допущено
Министерством просвещения
СССР

Вечерняя (сменная) средняя
общеобразовательная школа № 19
Рославль

Москва
«Просвещение»
1955

ББК 24я72
Р83

Условные обозначения

- ⊗ Материал, изучаемый при повторении
- ⊗ Дополнительный материал
- ⊗ Вопросы и упражнения для самопроверки
- ⊗ Задачи

Р 4306020000—393
103(03)—85 инф. письмо-85

© Издательство «Просвещение», 1985

Глава X

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Мы уже изучили процессы растворения различных веществ в воде и некоторые свойства водных растворов (I, с. 61). В этой главе рассмотрим, чем отличаются процессы растворения в воде веществ с ионной связью от веществ с ковалентной связью, ознакомимся с основными положениями теории электролитической диссоциации.

§ 1. Электролиты и неэлектролиты.

Механизм растворения веществ в воде.

Электролитическая диссоциация

С механизмом растворения в воде веществ с различными типами химических связей можно ознакомиться экспериментально, проверив электрическую проводимость растворов этих веществ с помощью прибора, изображенного на рисунке 83.

Если погрузить электроды прибора, например, в сухую поваренную соль, то лампочка не засветится. Тот же результат получится, если электроды находятся в дистиллированной воде. Однако при погружении электродов в водный раствор хлорида натрия лампочка загорается. Подобно хлориду натрия ведут себя и другие растворимые соли, щелочи и кислоты. Соли и щелочи проводят ток также в расплавленном состоянии. Водные растворы, например, сахара, глюкозы, спирта, кислорода, азота ток не проводят. На основании этих свойств все вещества подразделяются на *электролиты* и *неэлектролиты* (схема 28).

Почему именно соли, щелочи в водном растворе проводят ток, а другие вещества нет? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо вспомнить, что свойства веществ определяются их строением (I, с. 130). Например, строение кристаллов хлорида натрия (I, с. 129) отличается от строения молекул кислорода, водорода и подобных им веществ.

Для правильного понимания механизма растворения в воде веществ с ионной связью следует также учесть, что в молекулах воды между атомами водорода и кислорода имеются ковалентные полярные связи, направленные под углом $104,5^\circ$. Поэтому молекулы воды полярны. Вследствие этого, например, при растворении хлорида натрия молекулы воды притягива-

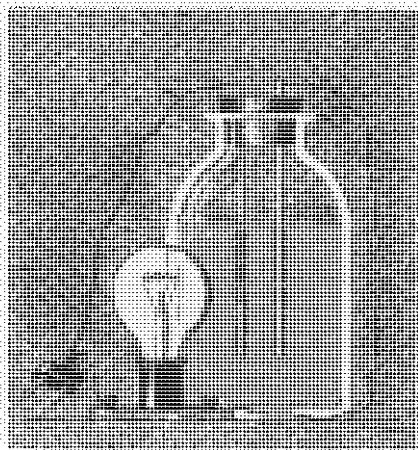
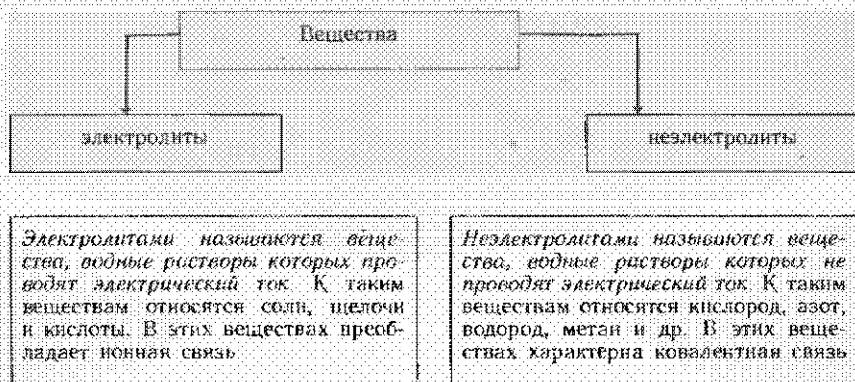


Рис. 83. Прибор для проверки электрической проводимости растворов.

дуют своими отрицательными полюсами к положительным ионам натрия, а положительными полюсами — к отрицательным хлорид-ионам. В результате связи между ионами ослабляется и кристаллическая решетка разрушается (рис. 84). Этому процессу способствует также большая диэлектрическая проницаемость воды, которая при 20°C равна 81. Из-за этого связь между ионами в воде ослабляется в 81 раз по сравнению с вакуумом.

При расплавлении электролитов ускоряется колебательное движение частиц, что приводит к ослаблению связи между ними. В результате также происходит распад кристаллических решеток. Следовательно, при растворении солей, щелочей и кислот в воде и при расплавлении солей и щелочей эти вещества распадаются на ионы¹.

Схема 28



Процесс распада электролита на ионы при растворении его в воде или расплавлении называется электролитической диссоциацией.

Теория электролитической диссоциации была обоснована в 1887 г. шведским ученым Сванте Аррениусом. Каковы же ее основные положения?

¹ Слово «ион» в переводе с греческого языка означает «идуший». Такое название дано потому, что ионы находятся в непрерывном хаотическом движении.

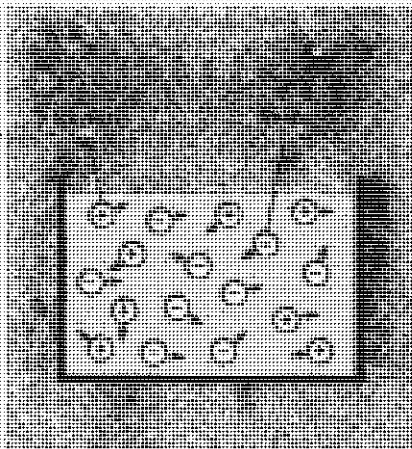


Рис. 85. Хаотическое движение ионов в растворах и расплавах.

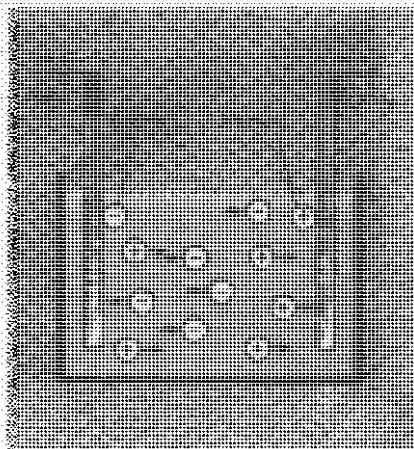


Рис. 86. Движение ионов при пропускании постоянного тока через электролит.

§ 2. Тепловые явления при растворении.

Гидратация ионов

Шведскому ученому С. Аррениусу не удалось полностью раскрыть сложность процесса электролитической диссоциации. Он не учитывал активную роль молекул растворителя и полагал, что в водном растворе находятся свободные ионы. Дальнейшее развитие эта теория получила в трудах русских ученых И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского. Чтобы понять сущность теоретических представлений этих ученых, надо ознакомиться с явлениями, которые происходят при растворении веществ в воде.

При растворении в воде твердого гидроксида натрия NaOH или концентрированной серной кислоты H_2SO_4 происходит сильное разогревание (рис. 87). Особенно осторожно необходимо растворять серную кислоту, так как из-за повышения температуры часть воды может превратиться в пар и под его давлением выбросить кислоту из сосуда. Чтобы этого избежать, *серную кислоту тонкой струей наливают в воду (но не наоборот!) при постоянном помешивании.*

Если же, например, растворять в воде аммиачную селитру в тонкостенном стакане, поставленном на мокрую досочку, то наблюдается столь сильное охлаждение, что стакан к ней даже примерзает (рис. 88). Почему при растворении веществ наблюдаются столь противоположные явления? Ответить на вопрос можно, основываясь на положениях атомно-молекулярной теории (I, с. 27).

При растворении частицы твердых веществ распределяются между молекулами растворителя. При этом необходимая энергия поглощается извне и происходит охлаждение. По этому признаку процесс растворения следует отнести к физическим явлениям.

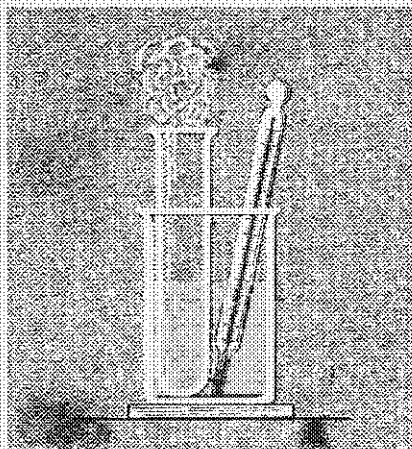


Рис. 87. Разогревание при растворении некоторых веществ в воде.

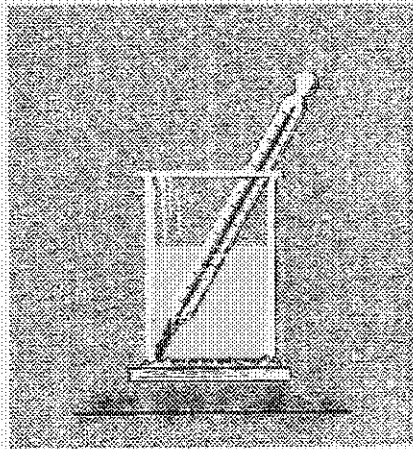


Рис. 88. Охлаждение при растворении некоторых веществ в воде.

Почему же при растворении некоторых веществ происходит разогревание? Выделение теплоты (I, 10) — это признак химической реакции. Следовательно, при растворении осуществляются и химические реакции. Например, молекулы серной кислоты реагируют с молекулами воды и образуются соединения состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моногидрат серной кислоты) и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат серной кислоты), т. е. молекула серной кислоты присоединяет одну или две молекулы воды¹.

Взаимодействие молекул серной кислоты с молекулами воды относится к реакциям гидратации (I, 91), а вещества, которые при этом образуются, называются гидратами.

При растворении твердых веществ в воде происходят как физический, так и химический процессы. Если в результате гидратации выделяется больше энергии, чем ее тратится на разрушение кристаллов вещества, тогда растворение сопровождается разогреванием, если наоборот — охлаждением.

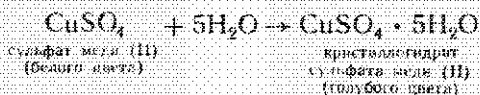
Растворение является физико-химическим процессом, а растворы — физико-химическими системами.

Такое объяснение сущности процесса растворения и природы растворов впервые было теоретически обосновано великим русским ученым Д. И. Менделеевым. Им была разработана гидратная теория растворов.

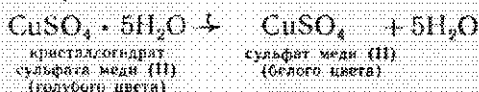
Кристаллогидраты. При выпаривании раствора вещество часто выделяется в виде кристаллов, содержащих химически связанную воду. Так, например, если к сульфату меди (II) CuSO_4 (порошок белого цвета) прилить воду, то происходит разогревание и образуется раствор голубого цвета. При его выпаривании выделяется кристаллическое вещество синего цвета — медный купорос, имеющий состав $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Образование мед-

¹ Точка между формулами не является знаком умножения, а показывает, что вода с веществом связана химически.

ного купороса из сульфата меди (II) выражают уравнением:



При прокаливании медного купороса происходит отщепление воды — дегидратация:



Кристаллические вещества, в состав которых входит химически связанная вода, называются кристаллогидратами. Вода, входящая в состав кристаллов, называется кристаллизационной водой.

Многие вещества образуют кристаллогидраты, например $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — кристаллогидрат сульфата железа (II) (железный купорос), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — кристаллогидрат сульфата кальция (гипс), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристаллогидрат карбоната натрия (кристаллическая сода).

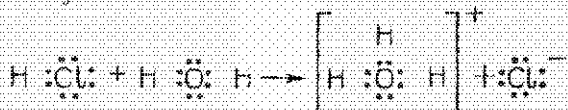
При изучении процессов гидратации у ученых возник вопрос: с какими частицами — молекулами или ионами — реагирует вода?

И. А. Каблуков предположил, что ионы электролитов реагируют с молекулами воды, т. е. происходит *гидратация ионов*. Это в дальнейшем полностью подтвердилось. Так, например, было выяснено, что безводный сульфат меди (II) CuSO_4 бесцветен, бесцветны также безводные ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} . При растворении сульфата меди (II) в воде происходит гидратация ионов. При выпаривании такого раствора образуются кристаллы, в узлах которых находятся гидратированные ионы меди $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, обладающие голубой окраской, и бесцветные гидратированные сульфатные ионы $\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^2$. Это медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Установлено также, что при диссоциации молекул кислот образуются не свободные ионы водорода, а их гидраты — *ионы гидроксония*:



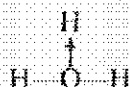
Диссоциацию молекул кислот можно объяснить образованием дополнительной ковалентной связи. Она характеризуется тем, что общую связывающую электронную пару дают не оба атома, а только один из них. Атом, который дает общую связывающую электронную пару, называется *донором*, атом, который ее приобретает, — *акцептором*, а механизм этой реакции — *донорно-акцепторным*. Образование иона гидроксония при диссоциации молекул соляной кислоты схематически изображают так:



или



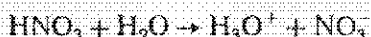
Из схемы видно, что атом кислорода предоставляет общую электронную пару, т. е. является донором, а ион H^+ — акцептором. Этот вид ковалентной связи иногда изображают стрелкой:



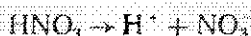
Ответьте на вопросы 5–8 (с. 18). Решите задачу 1 (с. 19).

§ 3. Диссоциация кислот, щелочей и солей

Число молекул воды, которое присоединяет ион, не всегда бывает известно. Поэтому уравнения процессов электролитической диссоциации изображают упрощенно, например¹:



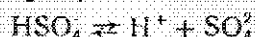
или более упрощенно:



Так же упрощенно изображают процесс диссоциации всех электролитов. Пользуясь такими схемами, всегда нужно помнить, что в водных растворах электролитов ионы гидратированы.

Рассмотрим процесс диссоциации кислот, оснований и солей. Все растворимые кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и кислотных остатков.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



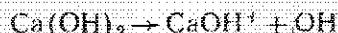
(ионы HSO_4^- диссоциируют не полностью, поэтому ставится знак \rightleftharpoons).

Кислоты — это сложные вещества, при диссоциации которых в водных растворах в качестве катионов отщепляются только положительные ионы водорода.

Они придают кислотам характерные общие свойства.

Все растворимые основания в водных растворах диссоциируют на отрицательные гидроксид-ионы и положительные ионы металлов.

Основания, в составе которых имеются несколько гидроксо-групп, диссоциируют ступенчато:

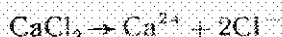
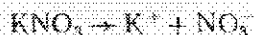


Основания — это сложные вещества, при диссоциации которых в водных растворах в качестве анионов отщепляются только гидроксид-ионы.

¹ Такое изображение процесса не вполне точное, ибо ионы кислотного остатка также гидратированы, только неизвестно, сколько молекул воды к ним присоединяется.

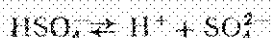
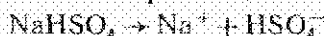
Они придают основаниям характерные общие свойства.

Средние и кислые соли диссоциируют неодинаково. Диссоциация средних солей происходит так:



Средние соли — это сложные вещества, которые в водных растворах диссоциируют на положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков.

Диссоциация кислых солей происходит так:



Кислые соли — это сложные вещества, которые в водных растворах диссоциируют на положительно заряженные ионы металлов и водорода и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков.

Они диссоциируют ступенчато.

Ответьте на вопросы 9—12 (с. 18—19).

§ 4. Степень диссоциации.

Слабые и сильные электролиты

До сих пор мы рассматривали электролиты, которые в водных растворах уже при небольшом растворении полностью распадаются на ионы. Возникают вопросы: молекулы всех ли вещества одинаково хорошо распадаются на ионы? Каково соотношение числа диссоциированных молекул к числу недиссоциированных для различных электролитов? При каких условиях процесс диссоциации смещается вправо, а при каких — влево? Ответы на эти вопросы дают следующие эксперименты.

Если опустить в концентрированный раствор хлорида натрия электроды прибора по определению электрической проводимости (см. рис. 83), то лампочка загорается ярко, а в концентрированном растворе уксусной кислоты — слабо. При добавлении воды к раствору уксусной кислоты лампочка начинает светиться все ярче. Разбавление же раствора хлорида натрия на яркости свечения лампочки почти не отражается. Так как электрическая проводимость зависит от числа свободных ионов, то, следовательно, хлорид натрия даже в концентрированных растворах диссоциирует на ионы полностью, молекулы же концентрированной уксусной кислоты почти не диссоциируют. При разбавлении раствора уксусной кислоты число диссоциированных молекул увеличивается.

На основании эксперимента можно сделать выводы:

1. *Некоторые электролиты в водных растворах полностью диссоциируют на ионы независимо от их концентрации.* К таким электролитам относятся вещества с ионной кристаллической решеткой, например хлорид натрия.

2. Известны электролиты, которые диссоциируют частично. При разбавлении растворов этих веществ равновесие диссоциации смещается вправо, а при увеличении концентрации — влево.

3. Соотношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул, находящихся в растворе, можно выразить количественно. Полученное соотношение называется степенью диссоциации — α (альфа).

Если число диссоциированных молекул обозначить буквой n , а общее число растворенных молекул N , то степень диссоциации (α) можно вычислить по формуле:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации (α) — это отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул.

Допустим, при растворении в воде одного моля серной кислоты половина всех молекул распалась на ионы. Пользуясь вышеприведенной формулой, вычислим степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{n}{N}; \alpha = \frac{3,01 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,5$$

Иногда требуется выразить степень диссоциации в процентах:

$$0,5 \cdot 100 = 50, \text{ или } 50\%$$

Величина n может принять значения от 0 до N . Соответственно с этим может изменяться величина α : 1) в долях — от 0 (диссоциации нет) до 1 (диссоциация полная); 2) в процентах — от 0 (диссоциации нет) до 100% (диссоциация полная).

Классификация электролитов в зависимости от степени диссоциации дана в таблице 38.

Таблица 38. Условная классификация электролитов в зависимости от степени диссоциации

Классификация электролитов и их характерные свойства	Примеры
<p>Сильные электролиты — это сложные вещества с полярной связью, которые уже при небольшом разбавлении полностью распадаются на ионы. Экспериментальное определение электрической проводимости растворов этих электролитов показало, что с разбавлением их растворов число ионов как будто увеличивается, но доказано, что оно остается прежним (увеличивается лишь подвижность ионов). Поэтому сильным электролитам свойственна лишь кажущаяся степень диссоциации.</p> <p>Слабые электролиты — это соединения, которые незначительно диссоциируют на ионы. Например, вода — слабый электролит, молекулы которого диссоциируют в незначительной степени:</p> $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	<p>Почти все соли; из кислот — соляная, азотная, серная и некоторые др.; из оснований — все гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды бария и кальция.</p> <p>Вода, уксусная, угольная, борная кислоты</p>

§ 5. Свойства ионов

Нам уже известно, что ионы, в отличие от атомов, имеют другое строение (с. 5) и другие свойства. Например, ионы натрия и хлорид-ионы необходимы для организма человека и животных; ионы калия усваиваются растениями в качестве питательного элемента. Свойства простых веществ натрия и калия, их реакции с водой, действие на живые организмы резко отличаются от ионов этих элементов.

Таблица 39. Определение катионов и анионов

Определяемый ион	Реактив	Результат реакции
H^+	Индикаторы	Изменение окраски
Ag^+	Cl^-	Белый осадок
Cu^{2+}	OH^-	Синий осадок
	S^{2-}	Черный осадок
		Окрашивание пламени в сине-зеленый цвет
Fe^{2+}	OH^-	Белый хлопьевидный осадок, на воздухе зеленеет
Fe^{3+}	OH^-	Осадок бурого цвета
Zn^{2+}	OH^-	Белый осадок, при избытке OH^- растворяется
	S^{2-}	Белый осадок
Al^{3+}	OH^-	Осадок серого цвета, при избытке OH^- растворяется
NH_4^+	OH^-	Запах аммиака
Ba^{2+}	SO_4^{2-}	Белый осадок
		Окрашивание пламени в желто-зеленый цвет
Ca^{2+}	CO_3^{2-}	Белый осадок
		Окрашивание пламени в кирпично-красный цвет
Na^+		Цвет пламени желтый (через кобальтовое стекло)
K^+		Цвет пламени фиолетовый (через кобальтовое стекло)
Cl^-	Ag^+	Белый осадок
	H_2SO_4	Выделение бесцветного газа с резким запахом (HCl)
Br^-	Ag^+	Желтоватый осадок
	H_2SO_4	Выделение SO_2 и Br_2 (бурый цвет)
I^-	Ag^+	Желтый осадок
	H_2SO_4	Выделение H_2S и I_2 (фиолетовый цвет)
SO_3^{2-}	H^+	Выделение SO_2 — газа с резким запахом, обесцвечивающим раствор фуксина и фиолетовых чернил
CO_3^{2-}	H^+	Выделение газа без запаха, вызывающего помутнение известковой воды
CH_3COO^-	H_2SO_4	Появление запаха уксусной кислоты
NO_2^-	H_2SO_4 (конц.) и Cu	Выделение бурого газа
SO_3^{2-}	Ba^{2+}	Белый осадок
PO_4^{3-}	Ag^+	Желтый осадок
OH^-	Индикаторы	Изменение окраски индикаторов

Ионы также отличаются друг от друга как по физическим, так и по химическим свойствам. Некоторые ионы бесцветны, а другие обладают определенным цветом; для каждого из них характерны определенные химические свойства. В таблице 39 указаны реактивы и характерные реакции на ионы.

Ответьте на вопросы 13–16 (с. 19). Решите задачу 2 (с. 19).

§ 6. Реакции ионного обмена и условия их протекания

Повторите из главы IV § 2.

Уравнения реакций обмена мы до сих пор изображали только в молекулярном виде. Однако в водных растворах все электролиты в той или иной степени ионизированы, и поэтому реакции происходят между ионами. С условиями протекания таких реакций можно ознакомиться опытным путем:

1. К раствору хлорида натрия приливают раствор нитрата серебра (I) или нитрата свинца (II); в результате реакции выпадает осадок.

Таблица 40. Молекулярные, полные ионные и сокращенные ионные уравнения. Условия протекания ионных реакций

Реагирующие вещества	Уравнения реакций		
	в молекулярном виде	полные ионные	сокращенные ионные ¹
1. В результате реакции образуется осадок			
Хлорид натрия и нитрат свинца (II)	$2\text{NaCl} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$	$2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{NO}_3^-$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$
2. В результате реакции образуется газ			
Карбонат натрия и соляная кислота	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{CO}_2 \uparrow} \text{H}_2\text{O}$	$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
3. В результате реакции образуется малодиссоциирующее вещество			
Гидроксид калия и азотная кислота	$\text{KOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
4. Признаков реакции не наблюдается			
Хлорид магния и сульфат натрия	$\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$	—
¹ Сокращаются знаки ионов, которые до и после реакции остаются без изменения.			

2. Раствор соляной кислоты приливают к раствору карбоната натрия: выделяется газ.

3. К раствору азотной кислоты приливают раствор гидроксида калия: выделяется теплота.

4. При смешивании растворов, например хлорида магния и сульфата натрия, никаких признаков химической реакции не наблюдается.

Существуют ли какие-нибудь закономерности в протекании таких реакций? Чтобы получить ответ на этот вопрос, изобразим уравнения этих реакций не только в молекулярном виде, но и в виде ионных и сокращенных ионных уравнений, как это показано в таблице 40. При их анализе выясняется, что ионные реакции обмена протекают до конца в случаях: 1) если образуется осадок; 2) если выделяется газ; 3) если образуется малодиссоциирующее вещество, например вода. Если в растворе нет таких ионов, которые могут связываться между собой, реакция обмена является обратимой.

Руководствоваться этими условиями помогают данные таблицы о растворимости солей в воде (с. 272).

Так, например, чтобы составить уравнения всех возможных реакций, протекающих между хлоридом магния и другим веществом в растворе, можно поступать так:

1. Убеждаются, растворимо ли данное вещество, в данном случае $MgCl_2$, в воде.

2. Приходят к выводу, что $MgCl_2$ будет реагировать только с такими в воде растворенными веществами, которые способны осадить: а) ионы Mg^{2+} ; б) хлорид-ионы Cl^- .

3. Ионы Mg^{2+} можно осадить: а) ионами OH^- , т. е. нужно подействовать любой щелочью, что приведет к образованию малорастворимого $Mg(OH)_2$; б) при действии в воде растворимыми солями, содержащими один из следующих анионов — CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , SiO_3^{2-} . Для этого надо воспользоваться солями натрия, калия и аммония, содержащими указанные анионы, ибо только эти соли растворимы в воде.

4. Хлорид-ионы Cl^- можно осадить катионами Ag^+ и Pb^{2+} . Поэтому для проведения реакции нужно воспользоваться растворимыми солями, содержащими эти катионы.

При составлении уравнения ионных реакций обмена, в которых образуются газообразные вещества, следует учесть, что анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и S^{2-} способны реагировать с кислотами и выделять соответствующий газ, например:



В свете представлений об электролитической диссоциации кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей общие свойства определяются общими ионами этих веществ (табл. 41).

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 17 и 18 (с. 19). Решите задачи 3 и 6 (с. 19—20).

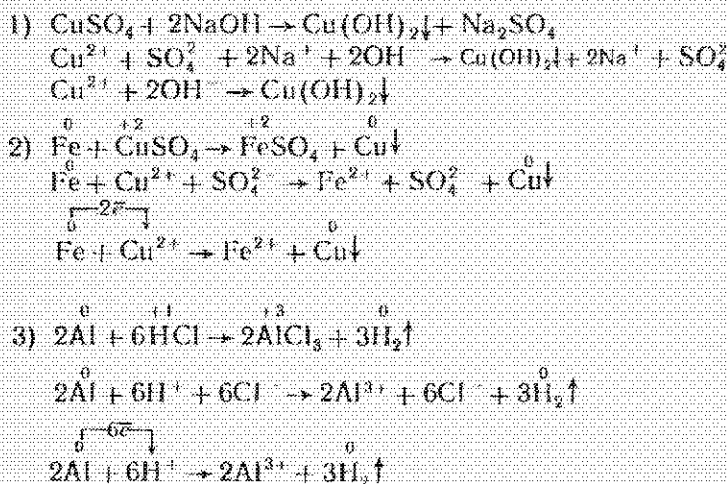
§ 7. Окислительно-восстановительные реакции

Повторите на главы III § 3 и из главы VII § 4.

Руководствуясь электронной теорией окислительно-восстановительных процессов, рассмотрим, чем отличаются реакции замещения от реакций обмена.

Составим уравнения реакций сульфата меди (II) с гидр-

оксидом натрия и железом, а алюминия — с соляной кислотой в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. Над химическими знаками поставим их степени окисления (I, с. 133) и стрелками покажем переход электронов¹:



По уравнению видно, что степень окисления изменяется во второй и третьей реакциях.

В реакции между железом и сульфатом меди (II): а) атомы железа окисляются в ионы железа; б) ионы меди восстанавливаются в атомы меди; в) окислителями являются ионы меди, которые окисляют атомы железа и сами восстанавливаются;

Таблица 41. Характеристика свойств кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей с точки зрения электролитической диссоциации

Электролиты	Характерные общие ионы	Характерные свойства
Кислоты	H^+	Действуют на индикаторы (I, с. 73) и реагируют с ионами OH^- с образованием воды: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Основания	OH^-	Действуют на индикаторы (I, с. 73) и реагируют с ионами H^+ с образованием воды: $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Амфотерные гидроксиды	H^+ и OH^-	Реагируют как с кислотами, так и со щелочами
Соли	Общих ионов нет	Общие свойства отсутствуют

¹ Отмечая степени окисления, знаки «+» или «-» ставят перед цифрой (слева), а заряды ионов — после цифры (справа).

г) восстановителями являются атомы железа, которые восстанавливают ионы меди и сами окисляются.

В реакции между алюминием и соляной кислотой: а) атомы алюминия окисляются в ионы алюминия; б) ионы водорода восстанавливаются в атомы водорода, из которых образуются молекулы водорода; в) окислителями являются ионы водорода, которые окисляют атомы алюминия и сами восстанавливаются; г) восстановителями являются атомы алюминия, которые восстанавливают ионы водорода и сами окисляются.

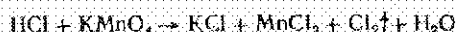
Реакции, которые протекают с изменением степеней окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.

Следовательно, реакции замещения, в отличие от реакций обмена, являются окислительно-восстановительными.

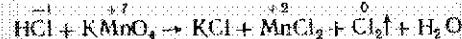
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций следует учесть, что число электронов, отданных восстановителями, должно быть равно числу электронов, присоединенных окислителями.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие соляной кислоты с перманганатом калия.

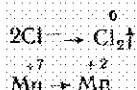
1. Пишут формулы реагирующих веществ, ставят стрелку, а за ней пишут формулы веществ, которые образуются при данной реакции:



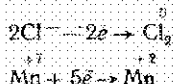
2. Проставляют степень окисления над знаками элементов, у которых она меняется:



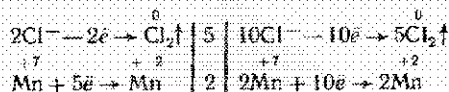
3. Знаки элементов, атомы которых меняют степень окисления, пишут отдельно:



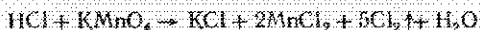
4. Находят, сколько электронов отдают или присоединяют соответствующие атомы:



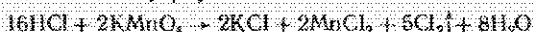
5. Находят наименьшее кратное числу, на которое умножают число отданных и присоединенных электронов (их число должно быть одинаково):



6. Найденные коэффициенты ставят перед соответствующими формулами в правой части уравнения:



7. Соответственно найденным коэффициентам в правой части уравнения находят коэффициенты для формул всех остальных веществ:



8. Проверяют, соответствует ли число атомов всех элементов левой части уравнения числу атомов в правой части уравнения.

Такая подробная запись потребуется в начальном периоде для приобретения необходимых навыков.

Выполните упражнения 19—21 (с. 19). Решите задачи 4 и 5 (с. 20).

§ 8. Гидролиз солей

Для понимания сущности гидролиза солей опытным путем определяют их отношение к воде в присутствии индикаторов. Результаты опытов отражены в таблице 42. Так как изменение цвета — это признак химической реакции (I, с. 10), то можно сделать вывод, что некоторые соли с водой не реагируют, например хлорид натрия, а некоторые реагируют, например хлорид алюминия и карбонат натрия. Чем это объяснить?

Таблица 42. Отношение солей к воде

Растворы солей	Действие растворов солей на индикаторы		
	лакмус	фенолфталеин	метиловый оранжевый
Хлорид натрия	Цвет не меняется	Цвет не меняется	Цвет не меняется
Хлорид алюминия	Краснеет	Цвет не меняется	Становится розовым
Карбонат натрия	Синееет	Приобретает малиновый цвет	Желтеет

Вспомним, что основное условие протекания реакций обмена до конца — наличие таких ионов, которые могут связываться (с. 14). Кроме того, нам известно, что молекула воды хотя и незначительно, но все же диссоциирует на ионы (с. 11). С учетом этого рассмотрим данные таблицы 43 о взаимодействии солей с водой. Результаты эксперимента, отраженные в таблице 43, дают ответ на поставленный выше вопрос: с водой не реагируют соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, так как ионы таких солей не могут связываться с ионами воды, т. е. ионами H^+ и OH^- . С водой реагируют соли, образованные или слабым основанием и сильной кислотой, или сильным основанием и слабой кислотой, или слабым основанием и слабой кислотой. Это объясняется тем, что в составе таких солей имеются ионы, которые могут связываться с ионами воды.

Реакции обмена между некоторыми солями и водой относятся к реакциям гидролиза (от греч. «гидро» — вода, «лизис» — разложение).

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 22—23 (с. 19).

1. Поясните, почему раствор сахара не проводит электрический ток, а раствор хлорида натрия проводит.

2. Перечислите основные причины, вызывающие распадение молекул некоторых веществ на ионы.

3. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации и поясните их.

4. Хлор, входящий в состав молекул хлорида натрия и соляной кислоты, не оказывает вредного действия на человека, а вдыхание небольшого количества газообразного хлора вызывает удушье и поражение дыхательных органов. Поясните это явление.

Библиотека (Химия) средней
общеобразовательной школы № 1
Рязань

Таблица 43. Взаимодействие солей с водой

Соли, реагирующие с водой	Уравнения реакций		Вещества, которые образуются в результате гидролиза	Пояснения
	полные ионные	сокращенные ионные		
Хлорид натрия	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \text{H}^+ + \text{OH}^- \end{array}$ $\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	—	NaCl	Реакция не происходит, так как в растворе нет ионов, которые могут связываться с ионами воды
Хлорид алюминия	$\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \text{OH}^- + \text{H}^+ \end{array}$ $\rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	AlOHCl ₂ — основная соль и HCl — хлороводородная, или соляная, кислота	Происходит гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. Например, гидроксид-ионы и ионы алюминия образуют устойчивые ионы AlOH ²⁺ . Накапливаются свободные ионы H ⁺ , поэтому среда становится кислой
Карбонат натрия	$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \text{H}^+ + \text{OH}^- \end{array}$ $\rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	NaHCO ₃ — кислая соль и NaOH — гидроксид натрия	Происходит гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. Например, ионы H ⁺ с ионами CO ₃ ²⁻ образуют устойчивые ионы HCO ₃ ⁻ . Накапливаются свободные ионы OH ⁻ , поэтому среда становится щелочной

5. Сульфат меди (II) — бесцветное кристаллическое вещество. При растворении этого вещества в воде раствор приобретает голубую окраску. Чем это можно объяснить?

6. Какое дополнение внес учений И. А. Кабулков в теорию электролитической диссоциации? На работы какого другого русского ученого он опирался?

7. Укажите отличие ионов от атомов, например для кальция и фтора.

8. Что такое ион гидроксония и как он образуется? Какой тип связи в этом ионе?

9. Изобразите схему процессов диссоциации серной кислоты и гидроксида калия.

10. Приведите определения кислот и оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации.

11. Поясните соответствующими уравнениями, как происходит диссоциация гидроксида бария.

12. Составьте уравнения, соответствующие процессу диссоциации нормальных и кислотных солей.

13. На основе понятия «степень диссоциации» разъясните смысл слов «сильная кислота», «слабая кислота».

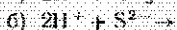
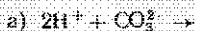
14. Чем отличается понятие «степень диссоциации» применительно к слабым и сильным электролитам?

15. Даны растворы: а) перманганата калия KMnO_4 ; б) сульфата калия K_2SO_4 ; в) хромата натрия Na_2CrO_4 ; г) сульфата меди (II) CuSO_4 ; д) хлорида никеля NiCl_2 . Как можно различить эти растворы и чем эти признаки обусловлены?

16. Даны растворы, содержащие ионы Ag^+ , SO_4^{2-} , H^+ , I^- . Как определить эти растворы? Напишите уравнения соответствующих реакций.

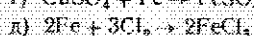
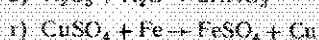
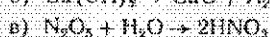
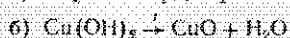
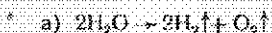
17. Даны растворы: а) сульфата цинка и нитрата бария; б) сульфата меди (II) и гидроксида калия; в) сульфата цинка и хлорида алюминия; г) хлорида магния и ортофосфата натрия; д) хлорида железа (III) и сульфата магния. При сливании каких растворов реакции обмена пойдут до конца и почему? Составьте уравнения этих реакций в молекулярном, в полном ионном и сокращенном виде.

18. Даны схемы:



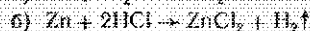
Составьте уравнения соответствующих реакций в молекулярном виде.

19. Даны уравнения реакций:



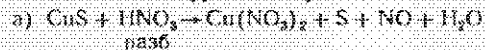
Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными и почему? Составьте схемы уравнений реакций и укажите окислитель и восстановитель.

20. Даны уравнения следующих реакций:



Укажите окислитель в первом и во втором уравнениях реакций.

21. Даны схемы уравнений реакций:



разб



Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, пользуясь рекомендацией, изложенной на странице 16.

22. Какие виды солей подвергаются гидролизу и почему? Объясните это на примерах нитрата цинка, сульфата калия и сульфида натрия.

23. Начертите в тетради таблицу и заполните ее (см. табл. на с. 20).

❊ 1. При продолжительном нагревании 12,3 г кристаллогидрата сульфата магния его масса уменьшилась на 6,3 г. Исходя из этих данных определите химическую формулу этого кристаллогидрата.

2. Вычислите, сколько граммов бромид-ионов получит организм, если человек принял 15 мл лекарства, 100 мл которого содержит 2 г бромидов калия и 2 г бромидов натрия.

3. Для нейтрализации 400 г раствора азотной кислоты израсходовали

Иодные растворы солей	Цвет индикатора			Уравнения реакций, поясняющие изменение цвета индикатора
	лакмуса	метилового оранжевого	фенолфталеина	
Хлорид цинка				
Карбонат калия				
Сульфат натрия				

150 мл раствора ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), содержащего 0,12 массовых долей, или 12%, гидроксида калия. Вычислите массовую долю и процентное содержание азотной кислоты в растворе.

4. В раствор, содержащий 40 г сульфата меди (II), поместили 10 г железных опилок. Какие вещества и сколько их будет после реакции?

5. Сколько миллилитров серной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) потребуется в реакции с 9 г алюминия?

6. К 20 г раствора, содержащего 0,05 массовых долей, или 5%, сульфата железа (II), добавили 20 г раствора, который содержит 0,08 массовых долей, или 8%, гидроксида натрия. Вычислите массу образовавшегося осадка.

Лабораторные опыты

Реакции, идущие с образованием осадка. В одну пробирку налейте 3—4 мл раствора сульфата меди (II), во вторую — столько же раствора хлорида калия, а в третью — сульфата алюминия. В первую пробирку добавьте немного раствора гидроксида натрия, во вторую — раствор ортофосфата натрия, а в третью — раствор нитрата бария. Во всех пробирках образуются осадки.

Задание. Составьте уравнения происходящих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. Объясните, почему образовались осадки. Растворы каких еще веществ можно прилить во все пробирки, чтобы выпали осадки? Составьте уравнения этих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Реакции, идущие с выделением газа. В одну пробирку налейте 3—4 мл раствора сульфата натрия, во вторую — такой же объем раствора карбоната натрия. В каждую из них добавьте столько же серной кислоты. В первой пробирке выделяется газ с острым запахом, во второй — газ без запаха.

Задание. Составьте уравнения происходящих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. Подумайте, какими еще кислотами можно было подействовать на данные растворы, чтобы получить аналогичные результаты. Составьте уравнения этих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Реакции, идущие с образованием малодиссоциирующего вещества. В одну пробирку налейте 3—4 мл раствора гидроксида натрия и добавьте две-три капли фенолфталеина. Раствор приобретает малиновый цвет. Затем прилейте раствор соляной или серной кислоты до обесцвечивания.

В другую пробирку налейте примерно 10 мл сульфата меди (II) и добавьте немного раствора гидроксида натрия. Образует голубой осадок гидроксида меди (II). Прилейте в пробирку серную кислоту до растворения осадка.

Задание. Составьте уравнения происходящих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. Поясните, почему в первой пробирке произошло обесцвечивание, а во второй — растворение осадка. Каким общим свойством обладают растворимые и нерастворимые основания?

Испытание растворов солей индикатором. В отдельные пробирки налейте по 2 мл растворов нитрата цинка, сульфида калия (или натрия) и хлорида кальция. При помощи чистой стеклянной палочки перенесите по капле каждого раствора на синюю и красную лакмусовую бумажки.

От действия раствора нитрата цинка синяя лакмусовая бумажка краснеет,

от раствора сульфида калия (или натрия) красная лакмусовая бумажка синее, а от действия раствора хлорида кальция лакмусовая бумажка цвет не изменит.

Задание. Начертите в тетрадь таблицу (с. 20) и заполните ее. На основе проделанных опытов поясните, в каких случаях и почему реакции идут до конца.

Практическая работа 1

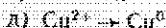
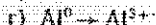
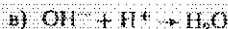
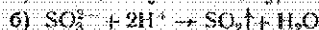
Решение экспериментальных задач. 1. Налейте в пробирку 1–2 мл концентрированной серной кислоты и опустите в нее кусочек цинка. Обратите внимание на скорость реакции. Перелейте содержимое в другую пробирку с 5–10 мл воды. Изменилась ли скорость реакции? Составьте уравнение происходящей реакции в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде, покажите переход электронов и объясните: а) что в этой реакции является окислителем; б) как и почему изменится скорость реакции при разбавлении.

2. Подействуйте на кусочки цинка: а) разбавленной серной кислотой; б) концентрированной серной кислотой (слегка нагрейте). Осторожно пощипайте выделяющийся из второй пробирки газ. Составьте уравнения происходящих реакций и укажите окислитель в первом и во втором случае.

3. На раствор хлорида магния последовательно действуйте растворами: а) гидроксида натрия; б) сульфата калия; в) карбоната натрия; г) нитрата цинка; д) ортофосфата калия; е) сульфида натрия. Составьте уравнения реакций, идущих до конца, в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

4. Даны растворы: а) карбоната калия и соляной кислоты; б) сульфида натрия и серной кислоты; в) хлорида цинка и азотной кислоты; г) сульфита натрия и серной кислоты; д) сульфата меди (II) и соляной кислоты. Слейте попарно эти растворы, немного нагрейте, осторожно пощипайте и определите, в каких случаях реакции идут до конца и почему. Составьте уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

5. Осуществите практически реакции, схемы которых даны:



6. Проведите реакции между следующими веществами: а) сероводородной водой и хлорной водой; б) раствором иодида калия и хлорной водой; в) соляной кислотой и алюминием; г) концентрированной серной кислотой и медью (при нагревании). Составьте уравнения реакций, покажите переход электронов. Что является окислителем и что — восстановителем?

7. Пользуясь растворами, находящимися на столе, получите: а) гидроксид железа (III); б) сульфид меди (II); в) оксид серы (IV); г) карбонат магния; д) свинец. Составьте уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Глава XI ПОДГРУППА АЗОТА

§ 1. Положение элементов подгруппы азота в периодической системе, строение их атомов

Повторите из главы VI § 3.

В VIII классе мы изучили важнейшие элементы главных подгрупп VII и VI групп периодической системы. Теперь перейдем к элементам главной подгруппы V группы. К ним относятся

азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Особенно большое значение из них имеют азот и фосфор. С этими элементами ознакомимся более подробно. Схемы строения их атомов даны в таблице 44.

Таблица 44. Схемы строения атомов азота и фосфора

Химический знак	Размещение электронов по энергетическим уровням	Электронная формула	Размещение электронов по орбиталям
N	${}_{7}\text{N } 2e, 5e$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$ \begin{array}{c} 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^3 \\ {}_{7}\text{N} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow} \\ 3s^2 \quad 3p^3 \quad 3d^0 \\ {}_{15}\text{P} \dots \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow} \quad \boxed{}\boxed{}\boxed{} \end{array} $
P	${}_{15}\text{P } 2e, 8e, 5e$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	

На последнем энергетическом уровне атомов азота, фосфора и других элементов этой подгруппы находятся по пять электронов. До устойчивого состояния атомов, характерного для инертных элементов, не хватает трех электронов. Атомы этих электронов могут присоединить недостающие три электрона. Устойчивое состояние образуется и при отдаче пяти электронов. Поэтому все элементы подгруппы азота проявляют высшую положительную степень окисления $+5$, отрицательную -3 и образуют оксиды с общей формулой $\text{R}_2\text{O}_5^{+5-2}$ и водородные соединения с общей формулой RH_3^{-3+1} .

Наряду со сходством элементы главной подгруппы V группы существенно отличаются друг от друга. Азот сравнительно легко образует соединение типа RH_3 , так как имеет малый атомный радиус, но его соединение типа R_2O_5 можно получить только косвенным путем. Высший оксид фосфора получается легко при реакции горения. Это отличие объясняется тем, что у атома фосфора (табл. 44) на последнем энергетическом уровне имеются свободные d -орбитали. Поэтому может произойти распаривание $3s^2$ -электронов, и один из них перескочит на $3d$ -орбиталь. В этом случае на третьем энергетическом уровне атома фосфора окажется пять неспаренных электронов, которые могут быть отданы или смещены в сторону более электроотрицательного элемента, например кислорода с образованием оксида P_2O_5 . У атома азота (табл. 44) нет свободных орбиталей. Чтобы разъединить его $2s^2$ -электроны, один из них надо перенести на третий энергетический уровень. Однако для этого требуется большая затрата энергии.

Ответьте на вопрос 1 (с. 48).

§ 2. Азот. Физические и химические свойства азота

Повторите из главы VII § 2.

Строение молекулы азота. Молекула азота состоит из двух атомов, химическая формула ее N_2 , структурная формула $\text{N}\equiv\text{N}$, электронная формула $:\text{N}::\text{N}:$.

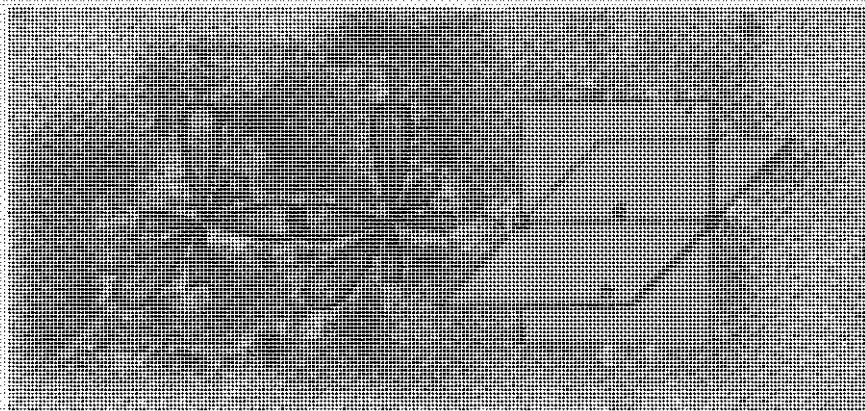


Рис. 89. Образование ковалентной химической связи в молекуле азота перекрыванием электронных облаков.

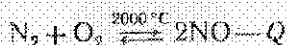
Согласно учению об образовании ковалентной химической связи перекрыванием электронных облаков (I, с. 125), в молекуле азота должна быть одна σ -связь и две π -связи (рис. 89).

■ **Азот в природе.** Азот находится в воздухе в свободном виде (приблизительно 0,78 объемных долей, или 78%, по объему). В небольших количествах азот в виде нитратов содержится в почве. Он является составной частью белковых веществ.

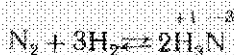
Получение азота. Для технических целей азот выделяют из воздуха на тех же установках, что и кислород (I, с. 40). При испарении жидкого воздуха азот улетучивается первым (темпл. кип. азота -196°C , а кислорода -183°C). Чистый азот получают при разложении некоторых его соединений.

Физические свойства. Азот — газ без цвета и запаха, немного легче воздуха. Растворимость его в воде незначительна (еще меньше, чем у кислорода). У азота в твердом состоянии молекулярная кристаллическая решетка (I, с. 130), поэтому у него низкая температура плавления и кипения.

Химические свойства. При обычных условиях азот малоактивен. Это объясняется прочностью химической связи в его молекуле. При высоких температурах связь между атомами ослабляется и азот становится реакционноспособным. Так, например, при температуре электрической дуги азот реагирует с кислородом:

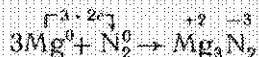


Такая же реакция происходит при электрических разрядах в атмосфере. При определенных условиях азот реагирует с водородом¹:



¹ Атомы элементов с положительной степенью окисления и значительно меньшей электроотрицательностью (табл. 22) в химических формулах принято писать первыми.

При повышенной температуре азот реагирует с некоторыми металлами, например:



Образующийся в этой реакции нитрид магния можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в молекуле аммиака металлами. Подобные соединения называются *нитридами*.

Применение. Азот в основном применяется для синтеза аммиака, а последний — для производства азотной кислоты и других азотсодержащих соединений.

Ответьте на вопросы 2—6 (с. 48—49).

§ 3. Аммиак

Повторите из главы VII § 2.

Строение молекулы. Химическая формула аммиака H_3N . Так как азот более электроотрицательный элемент, чем водород (I, с. 123), то химическая связь в молекуле аммиака ковалентная полярная (I, с. 127). Электронная формула аммиака $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}:$.

структурная формула $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

Чтобы понять процесс образования химической связи в молекуле аммиака, следует изобразить схему размещения электронов атома азота по орбиталям (табл. 44). В атоме азота имеются три неспаренных *p*-электрона, облака которых располагаются взаимно перпендикулярно (I, с. 115). Перекрывание *p*- и *s*-электронных облаков показано на рисунке 90.

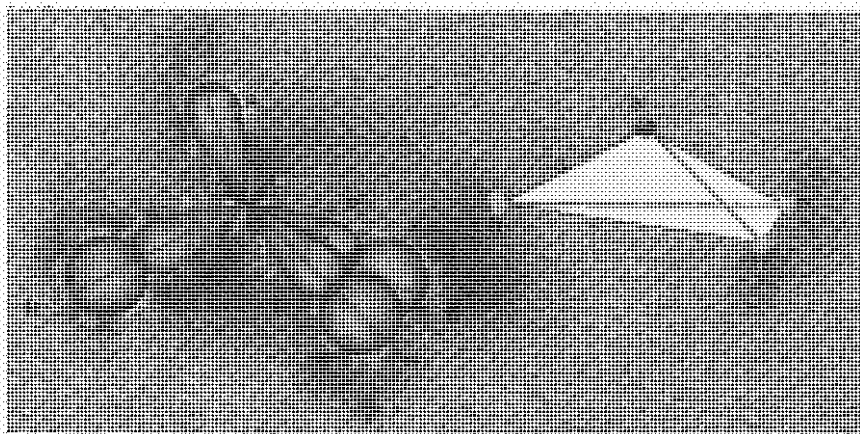


Рис. 90. Перекрывание *p*- и *s*-электронных облаков в молекуле аммиака.

Получение. Из курса биологии известно, что азот входит в состав белковых веществ, благодаря которым осуществляются важнейшие жизненные процессы в организмах растений, животных и человека. Однако непосредственно связывать атмосферный азот не могут ни животные, ни растения (за исключением бобовых, в корнях которых имеются азотобактерии, способные усваивать атмосферный азот¹). Большинство растений усваивают азот только из его соединений (соли азотной кислоты, аммиачная вода, соли аммония), а животные — из растительной пищи.

Долгое время потребность в связанном азоте покрывалась ввозом природной чилийской селитры (нитрата натрия), запасы которой все же ограничены. Поэтому перед учеными встала проблема найти экономически наиболее выгодный способ связывания атмосферного азота. Таким способом оказался синтез аммиака из азота и водорода:



Однако при осуществлении этой реакции на практике ученые встретились с целым рядом затруднений. Их преодоление является ярким примером роли науки в техническом прогрессе.

Учение о смещении химического равновесия (I, с. 165) позволяет предвидеть, при каких условиях выгоднее всего осуществлять синтез аммиака. Поскольку эта реакция экзотермическая и протекает с уменьшением объема, то, следовательно, проводить ее нужно по возможности при более низких температурах и высоком давлении. Но тут возникают другие затруднения: даже при температуре 400°C скорость реакции недостаточна, чтобы ее осуществлять в промышленном масштабе, повышение же температуры снижает выход аммиака. Ученым удалось в какой-то степени устранить этот температурный конфликт путем применения катализаторов, которые увеличивают число активных молекул и тем самым повышают скорость химической реакции при данной температуре. Эти катализаторы позволяют проводить синтез аммиака при 450—500°C, но такая температура слишком высока, так как при 500°C и атмосферном давлении только 0,1% азотоводородной смеси превращается в аммиак. Следовательно, необходимо найти более активные катализаторы, которые позволили бы проводить синтез аммиака при более низких температурах. Эта задача пока еще не решена. Поэтому приходится увеличивать выход аммиака за счет повышения давления, хотя это сильно удорожает строительство колонн синтеза.

Влияние температуры и давления на выход аммиака в состоянии равновесия показано в таблице 45.

¹ В почве имеются и свободно живущие бактерии, способные усваивать атмосферный азот. Такие бактерии можно выращивать искусственно, а из них получать бактериальные удобрения.

Таблица 45. Выход аммиака в равновесном состоянии обратной реакции

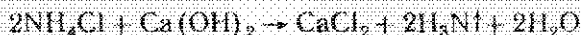
Давление (в МПа)	Выход аммиака (в %) при температурах (в °С)			
	400	450	500	550
10	25,12	16,43	10,61	6,82
30	47,00	35,82	26,44	19,13
100	79,82	69,69	57,47	41,16

В настоящее время синтез в промышленности проводят при наличии катализатора (порошкообразное железо с примесью оксидов алюминия и калия) в колоннах синтеза (цвет. рис. II) высотой до 20 м. Так как синтез протекает при высокой температуре (450–500°С) и высоком давлении (30–100 МПа и выше¹), эти колонны сделаны из специальных сортов стали. Кроме того, чтобы материал мог сохранить на долгое время прочность при такой высокой температуре и давлении, при конструировании колонны синтеза аммиака между цилиндрической коробкой с катализатором и корпусом колонны оставляют щель (цвет. рис. II). Холодная азотоводородная смесь поступает в колонну синтеза через эту щель и предохраняет стенки от чрезмерного нагревания.

Синтез аммиака — реакция экзотермическая, и теплота выходящих из колонны синтеза газов при помощи теплообменника (цвет. рис. II) используется для подогревания азотоводородной смеси до 400–500°С. Так осуществляется принцип теплообмена (I, с. 167 и 170).

При указанных условиях синтеза (400–500°С и давления 30 МПа) в состоянии равновесия практически образуется только 0,1–0,4 объемных долей аммиака. Поэтому смесь охлаждают, аммиак сжижают, а не вступивший в реакцию азот и водород снова направляют в колонну синтеза (цвет. рис. II). Такой технологический процесс, в котором непрореагировавшие вещества отделяются от продуктов реакции и вновь возвращаются в реакционный аппарат, называется циркуляционным.

В лаборатории аммиак получают при нагревании смеси солей аммония со щелочами. Чаще всего для этих целей используют хлорид аммония NH_4Cl и гашеную известь (в избытке). Эти вещества тщательно смешивают, помещают в колбу и нагревают (рис. 91):



Физические свойства. Аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом, почти в два раза легче воздуха, очень хорошо растворим в воде (при обычных условиях в одном объеме воды растворяется около 700 объемов аммиака, рис. 92). В этом

¹ На новейших установках применяют более низкое давление.

можно убедиться и на опыте, который демонстрировали при изучении физических свойств хлороводорода (I, с. 144).

При повышенном давлении аммиак сжижается. Жидкий аммиак при испарении вызывает сильное охлаждение: температура может быть ниже -30°C .

Химические свойства. Аммиак — активное вещество. В реакциях, в которых участвует аммиак, происходит либо изменение степени окисления азота, либо образование особого вида ковалентной связи (табл. 46).

При растворении аммиака в воде образуется аммиачная вода. В этом процессе небольшая часть его молекул реагирует с водой. В результате образуются ионы аммония NH_4^+ и гидроксид-ионы OH^- . Механизм образования иона аммония аналогичен процессу образования иона гидроксония H_3O^+ (с. 8). В молекуле аммиака атом азота имеет неподеленную электронную пару, а ион водорода — свободную орбиталь. При взаимодействии аммиака с ионом водорода неподеленная электронная пара атома азота переходит в свободную орбиталь иона

водорода и образуется четвертая ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Этот процесс схематически можно изобразить так:

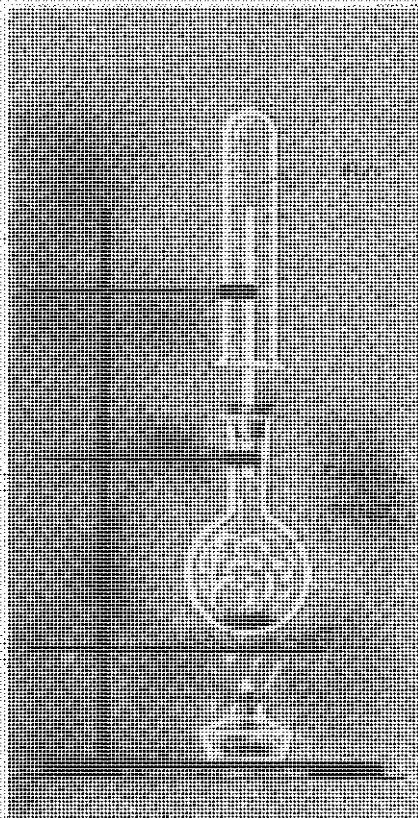


Рис. 91. Получение аммиака.

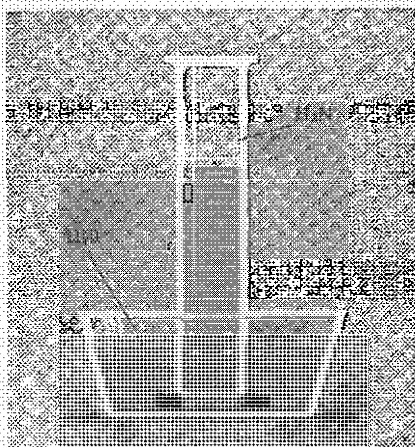


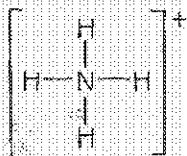
Рис. 92. Растворение аммиака в воде.

Таблица 46. Химические свойства аммиака

с изменением степени окисления азота	Реакции, связанные с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму
<p>1. Аммиак — непрочное соединение и при нагревании разлагается:</p> $2\overset{+3}{\text{H}}_3\overset{-3}{\text{N}} \rightleftharpoons \overset{0}{\text{N}}_2 + 3\overset{0}{\text{H}}_2$ <p>2. Аммиак горит в кислороде:</p> $4\overset{+3}{\text{H}}_3\overset{-3}{\text{N}} + 3\overset{0}{\text{O}}_2 \rightarrow 2\overset{0}{\text{N}}_2 + 6\overset{-2}{\text{H}}_2\overset{+2}{\text{O}}$ $\begin{array}{l} \overset{+3}{\text{N}} - 6e^- \rightarrow \overset{0}{\text{N}} \quad \quad 2 \\ \overset{0}{\text{O}}_2 + 4e^- \rightarrow 2\overset{-2}{\text{O}} \quad \quad 3 \end{array}$ <p>3. В присутствии катализатора (сплав платины и родия) аммиак окисляется кислородом воздуха с образованием оксида азота (II):</p> $4\overset{+3}{\text{H}}_3\overset{-3}{\text{N}} + 5\overset{0}{\text{O}}_2 \xrightarrow{\text{Pt, Rh}} 4\overset{+2}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}} + 6\overset{-2}{\text{H}}_2\overset{+2}{\text{O}}$ $\begin{array}{l} \overset{+3}{\text{N}} - 5e^- \rightarrow \overset{+2}{\text{N}} \quad \quad 4 \\ \overset{0}{\text{O}}_2 + 4e^- \rightarrow 2\overset{-2}{\text{O}} \quad \quad 5 \end{array}$	<p>1. Аммиак реагирует с водой:</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \overset{+3}{\text{N}} : \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{H}^+ \text{OH}^- \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \overset{+4}{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$ <p>или $\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \text{OH}^-$</p> <p>2. Аммиак реагирует с кислотами, так как в их молекулах ионы H^+ еще более подвижны, чем в молекулах воды:</p> $\text{H}_3\text{N} + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">хлорид аммония</p> <p>С многоосновными кислотами аммиак реагирует двояко:</p> $\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$ <p style="text-align: center;">гидросульфат аммония</p> $2\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ <p style="text-align: center;">сульфат аммония</p>

Стрелка не обозначает сдвиг электронной пары к атому водорода, но только показывает, что атом азота является донором связывающей общей электронной пары.

Так как в ионе аммония четвертая связь не отличается от остальных трех, то их изображают одинаково:



В структурных формулах аммиака и иона аммония степень окисления азота одинаковая, т. е. — 3. Однако ковалентность азота в молекуле аммиака 3, а в ионе аммония 4, ибо донорно-акцепторная связь — это разновидность ковалентной связи.

Применение. Аммиак необходим для производства азотной кислоты и азотных удобрений. Его используют также для получения аммиачной воды (раствор аммиака в воде), которую применяют в сельском хозяйстве (в качестве удобрения), в медицине и в повседневной жизни. Так как небольшая часть аммиа-

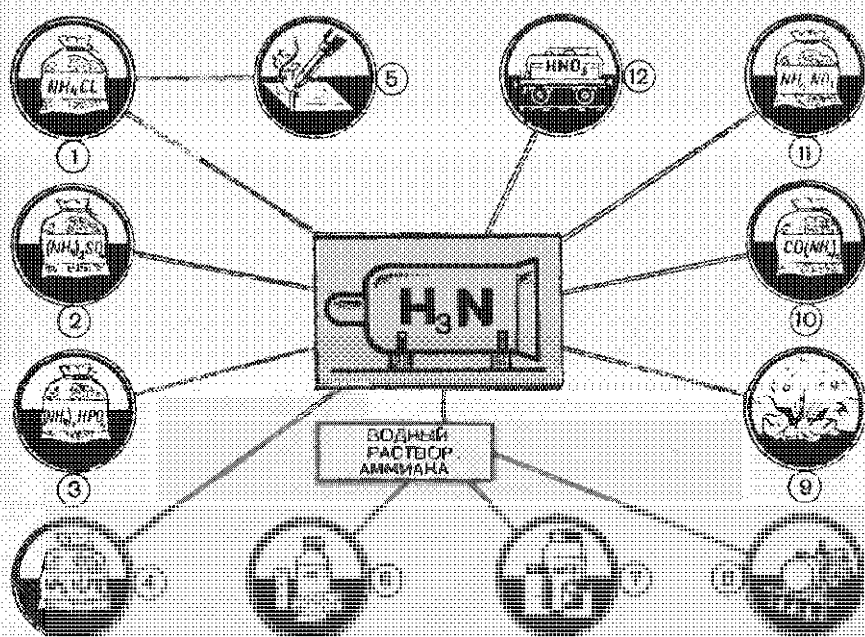


Рис. 93. Применение аммиака и солей аммония:

1—4, 8, 10, 11 — получение минеральных удобрений; 5 — для паяния; 6 — получение лекарств; 7 — веществ, используемых в быту; 9 — взрывчатых веществ; 12 — азотной кислоты.

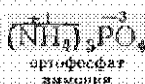
ка не только растворяется, но и реагирует с водой, то аммиачную воду иногда называют гидроксидом аммония, а в быту — нашатырным спиртом. Аммиачная вода обладает слабыми щелочными свойствами, ибо при взаимодействии аммиака с водой образуются ионы аммония NH_4^+ и гидроксид-ионы OH^- .

С применением аммиака можно ознакомиться по рисунку 93.

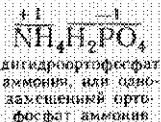
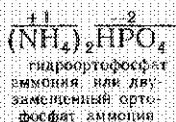
Ответьте на вопросы 7—12 (с. 49) и решите задачу 1 (с. 50).

§ 4. Соли аммония

Соли аммония — это сложные вещества, в состав которых входят ионы аммония NH_4^+ , соединенные с кислотными остатками, например:



Многоосновные кислоты могут образовывать также кислые соли аммония, например:



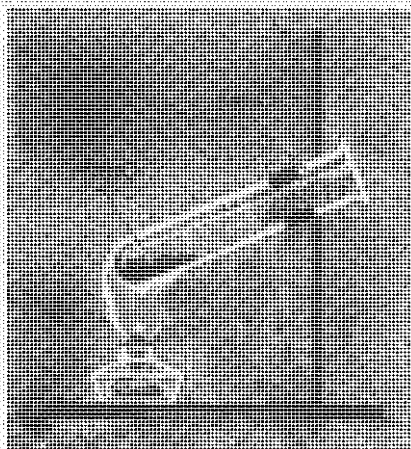


Рис. 94. Разложение хлорида аммония.

Получение. Соли аммония получают: 1) в результате взаимодействия аммиака с кислотами (с. 28) и 2) при нейтрализации аммиачной воды кислотами. В том и другом случае при избытке многоосновных кислот могут образоваться кислые соли.

Физические свойства. Все соли аммония — твердые кристаллические вещества и, подобно солям щелочных металлов, хорошо растворимы в воде.

Химические свойства. Соли аммония обладают свойствами, общими для всех солей, и некоторыми специфическими свойствами (табл. 47).

Таблица 47. Химические свойства солей аммония

Свойства солей аммония	
общие с другими солями	специфические
<p>1. Являются сильными электролитами, в водном растворе диссоциируют на ионы:</p> $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ <p>2. Реагируют с кислотами:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}\uparrow$ <p>3. Реагируют с другими солями:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ $2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{Cl}^-$ $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$	<p>1. При высокой температуре разлагаются:</p> $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t} \text{H}_3\text{N}\uparrow + \text{HCl}\uparrow$ <p>При охлаждении H_3N снова реагирует с хлороводородом, и на холодных стенках пробирки образуется NH_4Cl (рис. 94)</p> <p>2. Реагируют со щелочами:</p> $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_3\text{N}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>Этой реакцией пользуются для распознавания солей аммония. Над пробиркой, в которой происходит реакция, держат смоченную водой красную лакмусовую бумажку</p>

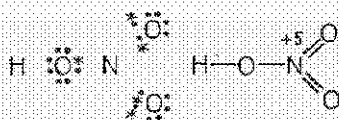
Применение солей аммония схематически показано на рисунке 93.

Ответьте на вопросы 13–15 (с. 49).

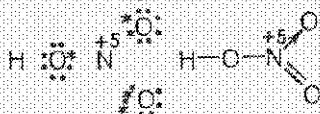
§ 5. Азотная кислота

Повторите из главы X § 7.

✎ **Строение молекул.** Согласно учению о ковалентной связи (I, с. 125) электронную и структурную формулы азотной кислоты следовало бы изобразить так:



При таком изображении вокруг атома азота указывается вместо устойчивого восьмизлектронного слоя десятиэлектронный слой (пять электронов азота, обозначенных звездочками, и пять электронов атомов кислорода, обозначенных точками). Но вокруг атомов элементов 2-го периода могут разместиться только восемь электронов, так как *d*-орбиталей у них нет. Это противоречие устраняется, если допустить, что между атомом азота и одним из атомов кислорода существует связь, которая образуется по донорно-акцепторному механизму (с. 8). Учитывая это, электронную и структурную формулы азотной кислоты можно было бы изобразить так:

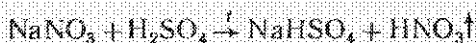


Однако опытным путем доказано, что в молекуле азотной кислоты между атомом азота и двумя атомами кислорода химические связи совершенно одинаковые, т. е. нет двойных и одинарных связей. Поэтому строение молекулы азотной кислоты следует изобразить так:



Пунктирные линии обозначают, что двойная связь распределена между двумя атомами кислорода. Так как от атома азота в сторону атомов кислорода смещено пять электронов, то степень окисления азота в молекуле азотной кислоты равна +5. Валентность же азота равна четырем, ибо имеются четыре общие электронные пары.

Получение. В лабораториях азотную кислоту получают действием концентрированной серной кислотой на кристаллический нитрат натрия или калия при небольшом нагревании:



При более сильном нагревании образуется сульфат натрия, однако это нежелательно, так как в этих условиях азотная кислота разлагается.

В промышленности азотную кислоту получают окислением аммиака кислородом воздуха в присутствии катализатора. Для ознакомления с этим методом можно воспользоваться прибором (рис. 95). При просасывании струи воздуха, к которому добавлен кислород, через 10—12-процентный аммиачный раствор образуется смесь аммиака с воздухом. В трубке под влиянием катализатора (смесь порошкообразного оксида хрома (III) или оксида марганца (IV) с асбестом) происходит окисление аммиака, и образовавшийся оксид азота (IV) поглощается в колбе водой, в которую добавлен индикатор.

Процесс получения азотной кислоты в промышленности протекает в несколько стадий (рис. 96): 1) подготовка аммиачно-

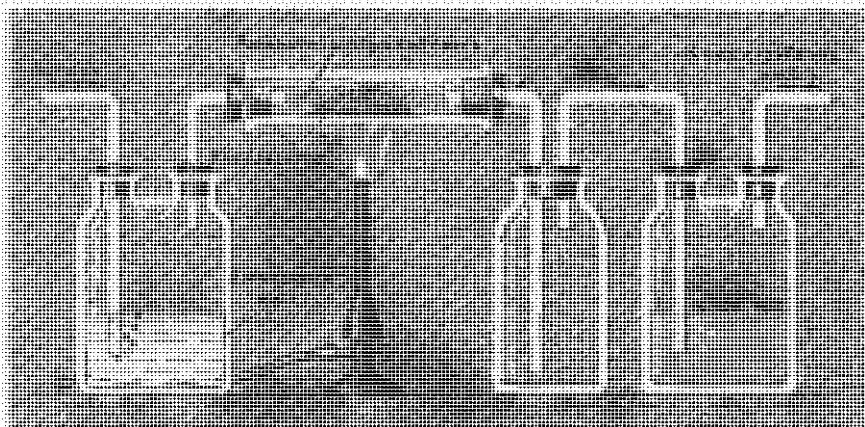


Рис. 95. Получение азотной кислоты окислением аммиака кислородом воздуха.

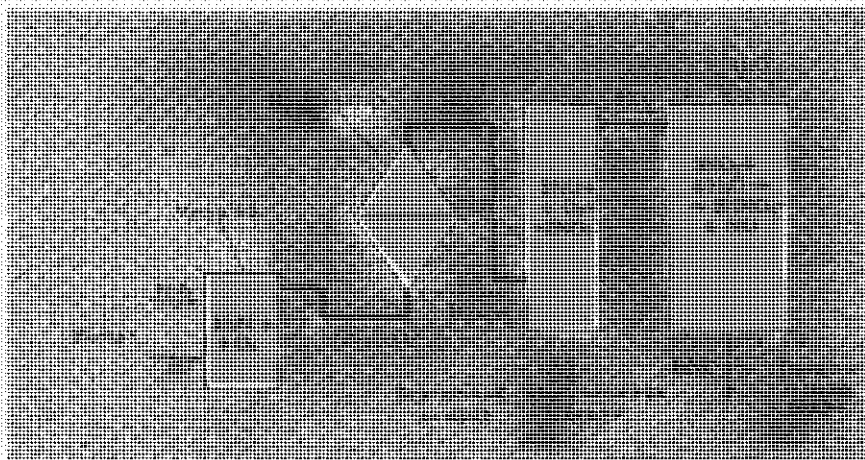
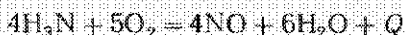


Рис. 96. Схема получения азотной кислоты в промышленности.

воздушной смеси; 2) окисление аммиака до оксида азота (II); 3) окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV); 4) поглощение оксида азота (IV) водой и получение азотной кислоты.

Аммиачновоздушную смесь получают непосредственным перемешиванием аммиака с воздухом, предварительно очищенного от нежелательных примесей. Эта смесь поступает в контактный аппарат (рис. 97), где под влиянием катализатора (платиновые сетки) происходит окисление аммиака:



Так как эта реакция экзотермическая, то необходимая температура поддерживается за счет выделяемой теплоты. Подогревание требуется только перед пуском аппарата.

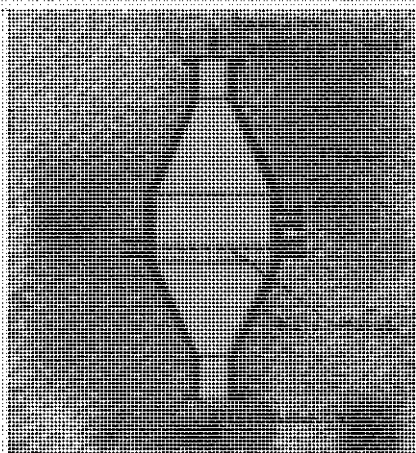


Рис. 97. Контактный аппарат.

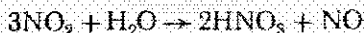
Реакция окисления оксида азота (II) до оксида азота (IV) происходит при обычной температуре:



Поэтому выходящую из контактного аппарата газовую смесь, содержащую оксид азота (IV), охлаждают, пропуская ее в паровой котел-утилизатор, где получают водяной пар.

Газовую смесь, содержащую оксид азота (IV), направляют в поглотительную башню, которая для увеличения поверхности соприкосновения газа с водой заполнена фарфоровыми

кольцами. Вода в башню поступает сверху, а газовая смесь, содержащая оксид азота (IV), — снизу (принцип противотока). Происходит реакция:



Так как кислород берется в избытке, то весь оксид азота (II) окисляется до оксида азота (IV), который практически полностью превращается в азотную кислоту:



Реакция оксида азота (IV) с водой экзотермическая и обратимая. Это объясняется тем, что азотная кислота при нагревании разлагается (с. 34). Поэтому на обычных установках удается получить раствор невысокой концентрации, содержащий только 0,50—0,60 массовых долей, или 50—60%, азотной кислоты. Чтобы сместить равновесие вправо, увеличивают давление. На некоторых заводах при давлении около 5 МПа получают концентрированный раствор, содержащий 0,98 массовых долей, или 98%, азотной кислоты.

Физические свойства. Чистая азотная кислота — бесцветная дымящая жидкость с резким раздражающим запахом. Концентрированная азотная кислота обычно окрашена в желтый цвет. Такой цвет придает ей оксид азота (IV), который образуется вследствие частичного разложения азотной кислоты и растворения в ней.

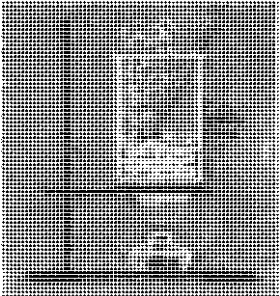
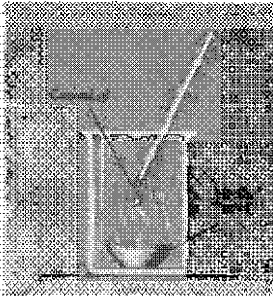
Химические свойства азотной кислоты отражены в таблице 48.

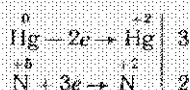
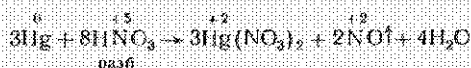
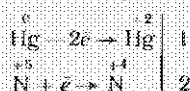
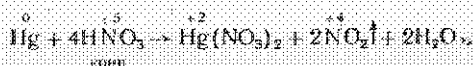
▲ Рассмотрим на конкретных примерах, как взаимодействует азотная кислота с металлами.

1. Взаимодействие азотной кислоты с малоактивными металлами (Pb, Sn, Hg, Ag)¹:

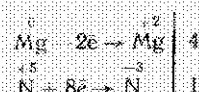
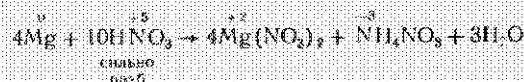
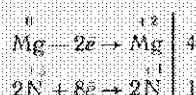
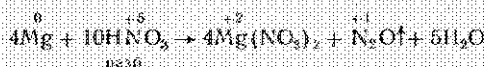
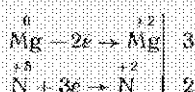
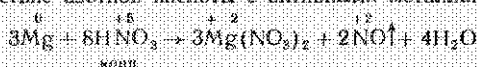
¹ При этих реакциях выделяется смесь оксидов с различной степенью окисления азота.

Таблица 48. Химические свойства азотной кислоты

общие с другими кислотами	специфические
<p>1. Вследствие почти полной диссоциации</p> $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ <p>азотная кислота (аналогично соляной и серной) является сильной кислотой</p> <p>2. Реагирует с основными оксидами:</p> $\text{CuO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	<p>1. При нагревании и под действием света концентрированная азотная кислота разлагается:</p> $4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{свет}} 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ <p>Вследствие этого азотная кислота является сильным окислителем: а) тлеющая лучинка в нагретой концентрированной азотной кислоте загорается (рис. 98); б) скипидар (рис. 99) и древесные опилки в концентрированной азотной кислоте воспламеняются</p>
	
<p>Рис. 98. Воспламенение тлеющей лучинки в нагретой концентрированной азотной кислоте.</p> <p>3. Реагирует с основаниями:</p> $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>4. Реагирует с солями более слабых и более летучих кислот (см. ряд вытесняемости кислот, т. с. 79):</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$	<p>Рис. 99. Воспламенение скипидара в концентрированной азотной кислоте.</p> <p>2. При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с белками образуются вещества ярко-желтого цвета. Поэтому на коже под действием азотной кислоты появляются желтые пятна</p> <p>3. Азотная кислота по-разному реагирует с металлами. В этих реакциях в зависимости от концентрации кислоты и восстановительной способности металла выделяются различные оксиды азота, а иногда азот и даже аммиак. Это объясняется исключительно большой окислительной способностью азота со степенью окисления +5</p>



2. Взаимодействие азотной кислоты с активными металлами (Ca, Mg, Zn):



Некоторые металлы средней активности (Fe, Cr, Ni) с концентрированной холодной азотной кислотой вообще не реагируют, а с разбавленной — аналогично активным металлам. Золото, платина, осмий, иридий, некоторые другие металлы с азотной кислотой не реагируют ни при каких условиях.

В работе с концентрированной азотной кислотой нужно соблюдать крайнюю осторожность! Не допускать ее попадания на кожу и одежду!

Применение азотной кислоты показано на рисунке 100.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 16—23 (с. 49). Решите задачи 2 и 3 (с. 50).

§ 6. Соли азотной кислоты

Соли азотной кислоты называются *нитратами*. Нитраты щелочных металлов, кальция и аммония имеют общее назва-

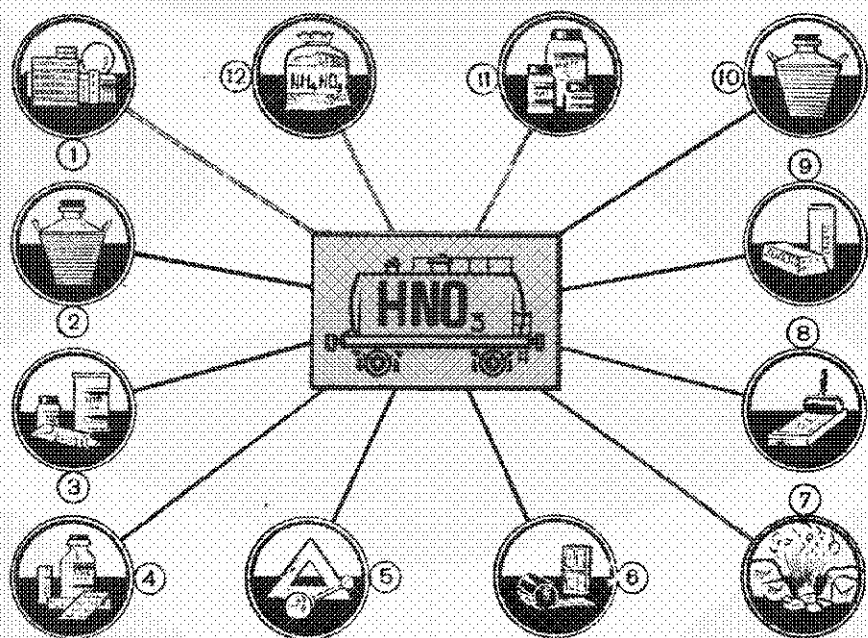


Рис. 100. Применение азотной кислоты:

1 — получение серной кислоты; 2 — мороженая; 3 — красителей; 4 — лекарств; 5 — целлюлозы; 6 — фотопленки; 7 — взрывчатых веществ; 8 — с кинематографии; 9 — для обработки драгоценных металлов; 10 — получение «вискозной вольфы»; 11, 12 — удобрений.

ние — *селитры*, например: NH_4NO_3 — аммиачная селитра, NaNO_3 — натриевая селитра.

Получение. Нитраты образуются: 1) при взаимодействии металлов, основных оксидов, оснований, аммиака и некоторых солей с азотной кислотой; 2) при взаимодействии оксида азота (IV) со щелочами.

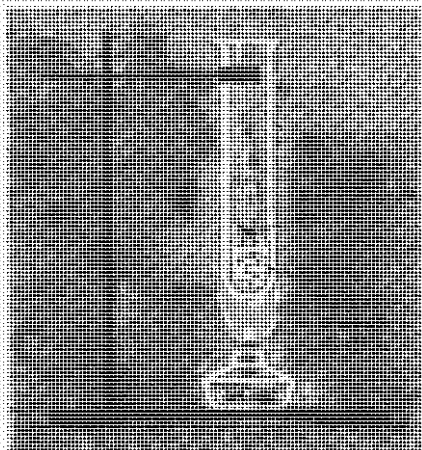


Рис. 101. Сгорание раскаленного угля в расплавленном нитрате натрия.

В технике нитраты (селитры) главным образом получают в результате взаимодействия азотной кислоты или оксида азота (IV) с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов. Нитрат аммония образуется при реакции азотной кислоты с аммиаком:

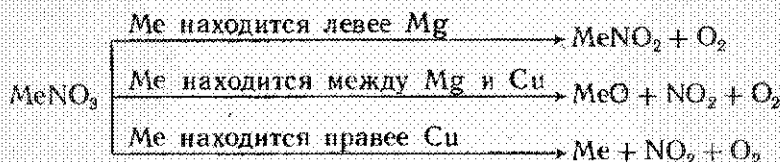


Физические свойства. Все нитраты — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

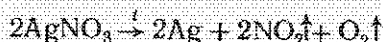
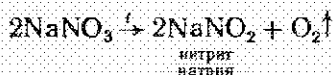
Химические свойства. Подобно азотной кислоте, нитраты при нагревании разлагаются с

выделением кислорода. Если бросить в расплавленную селитру кусочек раскаленного угля, то последний ярко вспыхивает и сгорает (рис. 101).

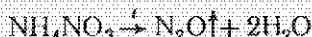
В зависимости от химической активности металла, входящего в состав соли, разложение нитратов происходит по-разному. Если обозначить атом одно- или двухвалентного металла буквами Me, то процесс разложения нитратов при нагревании, с учетом ряда Н. Н. Бекетова (I, с. 79), можно изобразить так:



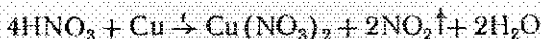
Примеры:



Нитрат аммония разлагается с образованием оксида азота (I) и воды:



Азотная кислота и ее соли содержат нитрат-ионы NO_3^- . Для определения ионов NO_3^- в пробирку помещают немного исследуемого вещества, добавляют медных стружек, приливают концентрированную серную кислоту и нагревают:



Выделение газа NO_2 бурого цвета свидетельствует о наличии иона NO_3^- .

Применение. Нитраты используются в основном для удобрения (рис. 100).

Ответьте на вопрос 24 (с. 50).

§ 7. Круговорот азота в природе

При гниении и горении органических веществ часть связанного азота освобождается и уходит в атмосферу. Однако в естественных условиях содержание связанного азота в почве не уменьшается. Не увеличивается также количество свободного азота в атмосфере.

Чем это можно объяснить?

Оказывается, существуют бактерии как свободно живущие в почве, так и поселяющиеся на корнях бобовых растений, которые усваивают атмосферный азот, переводя его в состав орга-

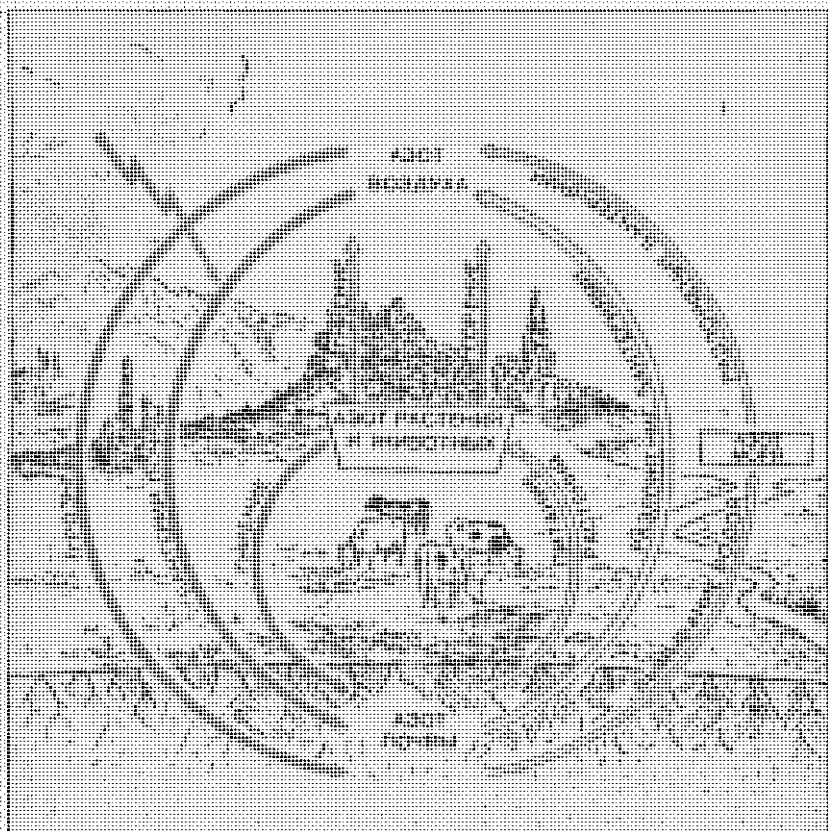


Рис. 102. Круговорот азота в природе.

нических соединений. Небольшие количества атмосферного азота связываются при грозовых разрядах: образуется оксид азота (II), а из него — оксид азота (IV). При реакции последнего с водой получается азотная кислота (с. 33), которая превращается в почве в нитраты. В результате этих процессов происходит непрерывный круговорот азота в природе. Наглядно это показано на рисунке 102. Так как при уборке урожая уносится значительная часть азота, то эту убыль пополняют удобрениями.

Отвечьте на вопрос 25 (с. 50).

§ 8. Фосфор

Повторите из главы XI § 1.

В соответствии со строением атома фосфор с кислородом реагирует весьма энергично и, в отличие от азота, образует прочный оксид фосфора (V). Водородное же соединение фосфора PH_3 (фосфин) менее прочно, чем аммиак.

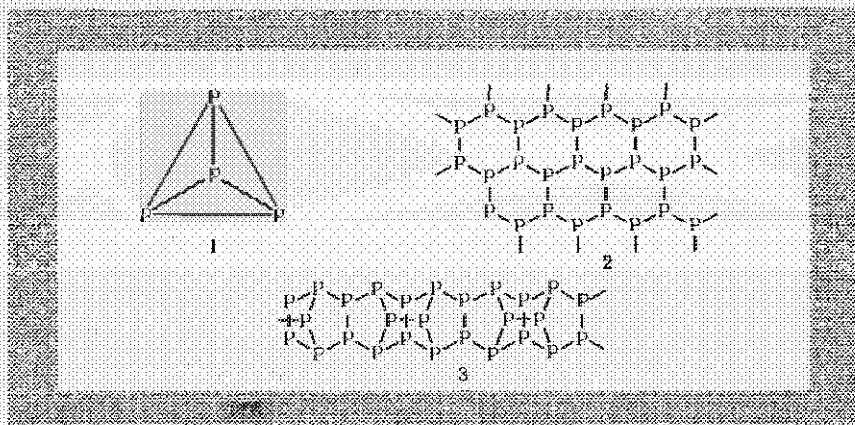
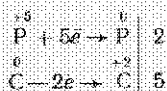
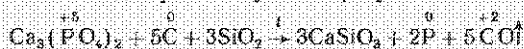


Рис. 103. 1 — Схемы строения молекул белого фосфора и 2, 3 — кристаллических решеток черного и красного фосфора.

В свободном состоянии фосфор образует несколько аллотропных видоизменений. Это объясняется тем, что атомы фосфора способны, взаимно соединяясь, образовывать различного типа кристаллические решетки. Как и у азота, атомы фосфора образуют три ковалентные связи, но, в отличие от него, атомы фосфора попарно связаны только одной ковалентной связью. Оставшиеся две единицы валентности используются для присоединения третьего и четвертого атомов фосфора. В зависимости от того, как происходит присоединение третьего и четвертого атомов фосфора, образуются либо молекулярная, либо различного типа атомные решетки (рис. 103).

Фосфор в природе. Из-за большой химической активности фосфор в природе встречается только в соединениях. Важнейшие минералы, содержащие фосфор, — это фосфориты и апатиты, в состав которых входит ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Крупнейшее месторождение апатитов находится на Кольском полуострове, в районе Хибинских гор. Залежи фосфоритов находятся в районе гор Каратау, в Московской, Калужской, Брянской областях, в Казахской, Белорусской, Эстонской ССР и в других местах (с. 275). Фосфор входит в состав некоторых белковых веществ, содержащихся в генеративных органах растений, в нервных и костных тканях животных и человека. Особенно богаты фосфором мозговые клетки.

Получение. Фосфор получают из фосфоритов и апатитов, нагревая их в электрической печи без доступа воздуха в присутствии оксида кремния (IV) и угля:



Пары фосфора конденсируются под водой, и при этом образуется белый фосфор, в узлах кристаллической решетки которого находятся молекулы P_4 .

Физические и химические свойства. Аллотропные видоизменения фосфора резко отличаются по свойствам (табл. 49).

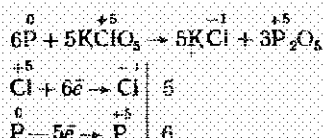
Таблица 49. Свойства белого и красного фосфора

Характеристика вещества	Свойства фосфора	
	белого	красного
Физическое состояние	Твердое кристаллическое вещество	Порошкообразное вещество, состоящее из мелких кристаллов
Твердость	Небольшая — можно резать ножом (под водой)	..
Цвет	Бесцветный с желтоватым оттенком	Темно-красный
Запах	Чесночный	Без запаха
Плотность (в г/см ³)	1,8	2,3
Растворимость в воде	Не растворяется	Не растворяется
Растворимость в сероуглероде CS_2	Хорошо растворяется	Не растворяется
Температура плавления (в °C)	44	При сильном нагревании превращается в пары белого фосфора
Температура воспламенения (в °C)	40, в измельченном состоянии воспламеняется при обычной температуре	Примерно 260
Свечение	В темноте светится	Не светится
Действие на организм	Сильный яд	Не ядовит

Как видно из таблицы, белый фосфор обладает лучшей растворимостью и гораздо большей химической активностью. Это объясняется тем, что в процессе растворения и при химических реакциях требуется разрушить кристаллическую решетку, которая у белого фосфора непрочная, а у красного — прочная.

При длительном нагревании белого фосфора без доступа воздуха он желтеет, а потом постепенно превращается в красный фосфор. При нагревании красного фосфора в тех же условиях он превращается в пар, при конденсации которого образуется белый фосфор.

■ **Применение.** Красный фосфор применяется в производстве спичек. Его вместе с тонко измельченным стеклом и клеем наносят на боковую поверхность коробки. При трении спичечной головки, в состав которой входит хлорат калия $KClO_3$ и сера, происходит воспламенение:



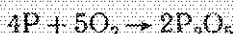
Белый фосфор в военное время использовали и зажигательных бомбах и для создания дымовых завес.

Ответьте на вопросы 26 и 27 (с. 50).

§ 9. Оксид фосфора (V)

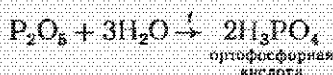
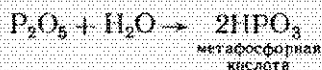
Химическую формулу оксида фосфора (V) обычно изображают в виде P_2O_5 , но в действительности его состав более сложный и отвечает формуле P_4O_{10} .

Оксид фосфора (V) образуется при сгорании фосфора в избытке воздуха:



Физические свойства. Оксид фосфора (V) — белый, рыхлый порошок, чрезвычайно гигроскопичный. Поэтому его следует сохранять в герметически закрытых сосудах.

Химические свойства. Оксид фосфора (V) по химическим свойствам сходен с другими кислотными оксидами. В зависимости от температуры реакции с водой протекают различно:

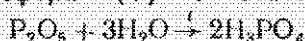


Применение. Оксид фосфора (V) широко используется для осушки газов и в качестве водоотнимающего вещества.

§ 10. Ортофосфорная кислота. Ортофосфаты

Ортофосфорная кислота. Известно несколько кислот, содержащих фосфор. Важнейшая из них — ортофосфорная кислота H_3PO_4 .

Получение. Ортофосфорную кислоту получают: 1) взаимодействием оксида фосфора (V) с водой при нагревании:



2) взаимодействием природной соли — ортофосфата кальция с серной кислотой при нагревании:



Физические свойства. Ортофосфорная кислота — твердое, бесцветное, кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

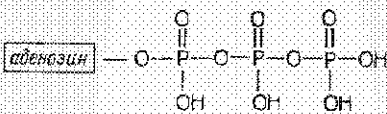
Химические свойства ортофосфорной кислоты отражены в таблице 50.

Применение. Ортофосфорная кислота используется в основном для производства минеральных удобрений (см. далее с. 47).

Ортофосфаты. Ортофосфорная кислота образует три ряда солей. Если обозначить атомы металлов буквами Me, то можно изобразить в общем виде состав ее солей (табл. 51).

Вместо одновалентного металла в состав молекул ортофосфатов может входить группа аммония: $(NH_4)_3PO_4$ — ортофосфат

Таблица 50. Химические свойства ортофосфорной кислоты

Свойства ортофосфорной кислоты	
общие с другими кислотами	специфические
<p>1. Вследствие отщепления катионов водорода водный раствор кислоты действует на индикаторы; диссоциация происходит ступенчато:</p> $\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \\ \text{HPO}_4^{2-} &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \end{aligned}$ <p>Легче всего идет диссоциация по первой ступени и труднее всего — по третьей.</p> <p>2. Реагирует с металлами, расположенными в ряду Н. Н. Бекетова левее водорода:</p> $6\text{Na} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{PO}_4 + 3\text{H}_2 \uparrow$ <p>3. Реагирует с основными оксидами:</p> $3\text{CaO} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>4. Реагирует с основаниями и аммиаком; если кислота взята в избытке, то образуются кислые соли:</p> $\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} &\rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{N} &\rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \\ \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} &\rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ <p>5. Реагирует с солями слабых кислот:</p> $\begin{aligned} 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 &\rightarrow \\ \rightarrow 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	<p>1. При нагревании постепенно превращается в метафосфорную кислоту:</p> $2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">дифосфорная кислота</p> $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. При действии раствора нитрата серебра появляется желтый осадок:</p> $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{HNO}_3$ <p style="text-align: center;">желтый осадок</p> $\begin{aligned} 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ + 3\text{NO}_3^- &\rightarrow \\ \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{H}^+ + 3\text{NO}_3^- \\ \text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ &\rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow \end{aligned}$ <p>3. Ортофосфорная кислота играет большую роль в жизнедеятельности животных и растений. Ее остатки входят в состав аденозинтрифосфорной кислоты АТФ.</p> <p>При разложении АТФ выделяется большое количество энергии.</p> <p>В упрощенном виде состав АТФ можно изобразить так:</p> <div style="text-align: center;">  $\text{аденозин} - \text{O} - \text{P}(\text{OH})(\text{O}) - \text{O} - \text{P}(\text{OH})(\text{O}) - \text{O} - \text{P}(\text{OH})(\text{O}) - \text{OH}$ </div> <p>При гидролизе АТФ в организме образуется аденозиндифосфорная кислота АДФ.</p>
<p>¹ Условие протекания этой реакции дано в описаниях лабораторных работ на странице 52.</p>	

аммония; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — гидроортофосфат аммония, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — дигидроортофосфат аммония.

В зависимости от степени замещения атомов водорода в молекулах ортофосфорной кислоты ее соли называются *первичными* или *однозамещенными* ортофосфатами, *вторичными* или *двухзамещенными* ортофосфатами, *третичными* или *трехзамещенными* ортофосфатами. Так, например, соль состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ имеет три названия: дигидроортофосфат кальция, первичный ортофосфат кальция, однозамещенный ортофосфат кальция.

Таблица 51

Химические формулы ортофосфатов, содержащие металлы		
одновалентные	двухвалентные	трехвалентные
Me_3PO_4 Me_2HPO_4 MeH_2PO_4	$\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ MeHPO_4 $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MePO_4 $\text{Me}_2(\text{HPO}_4)_3$ $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

Ортофосфаты и гидроортофосфаты кальция и аммония широко используются в качестве удобрений (с. 47), ортофосфат и гидроортофосфат натрия — для осаждения из воды солей кальция.

Ответьте на вопрос 28 и выполните упражнение 29 (с. 50).

§ 11. Краткая характеристика элементов подгруппы азота

Кроме азота и фосфора, в V группе главной подгруппы имеются еще три сходных с ними элемента — мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Их сходство и отличие пояснены в таблице 52.

Данные таблицы 52 иллюстрируют общую закономерность изменения свойств элементов в группах периодической системы Д. И. Менделеева.

С возрастанием относительных атомных масс постепенно уменьшается прочность водородных соединений и сила кислородсодержащих кислот, т. е. увеличиваются металлические свойства элементов.

§ 12. Минеральные удобрения

Анализом установлено, что в состав растений входят около 70 элементов. Некоторые из них необходимы растениям в больших массах (макроэлементы); другие же требуются в незначительных массах (микроэлементы).

1. *Макроэлементы* — углерод, кислород, водород, азот, фосфор, сера, магний, калий, кальций.

2. *Микроэлементы* — железо, марганец, бор, медь, цинк, молибден, кобальт и др.

Три важнейших элемента — азот N, фосфор P и калий K — необходимы растениям в больших массах. Поэтому удобрения, содержащие эти элементы, получают в промышленных масштабах.

Азот входит в состав белковых веществ растений. При его недостатке задерживается образование зеленой массы, растения плохо растут, их листья становятся бледно-зелеными и даже желтеют. Азотные удобрения особенно нужны растениям в весенний период.

Таблица 52. Сравнительная характеристика элементов подгруппы азота

Химические знаки	Физические свойства простых веществ	Соединения с водородом		Кислородные соединения с высшей степенью окисления	
		химические формулы	свойства	химические формулы	свойства
N	N_2 — бесцветный газ, мало растворим в воде. Температура кипения — $196^\circ C$	H_3N	Бесцветный газ с резким запахом. Сравнительно устойчив, но при нагревании разлагается на простые вещества	N_2O_5	Бесцветное кристаллическое вещество. При взаимодействии с водой образуется азотная кислота HNO_3
P	Существует в виде нескольких аллотропных видоизменений. Важнейшие из них: 1) белый фосфор — бесцветное твердое вещество, режется ножом (под водой); 2) красный фосфор — порошкообразный; 3) черный фосфор — твердый, напоминает графит	PH_3	Бесцветный газ с неприятным запахом. При нагревании разлагается быстрее, чем H_3N	P_2O_5	Белое, порошкообразное, гигроскопическое вещество. При взаимодействии с водой при обычной температуре образуется HPO_3 , а при нагревании — H_3PO_4 . Обе кислоты гораздо слабее азотной и относятся к кислотам средней силы
As	Хрупкое, кристаллическое вещество с металлическим блеском	AsH_3	Бесцветный ядовитый газ с чесночным запахом. При нагревании разлагается быстрее, чем PH_3	As_2O_5	Белое стекловидное вещество, растворяющееся в воздухе. При взаимодействии с водой образуется мышьяковая кислота H_3AsO_4 , которая по силе равна H_3PO_4
Sb	Хрупкое, кристаллическое вещество с металлическим блеском	SbH_3	Бесцветный ядовитый газ с запахом сероводорода. Еще более неустойчив, чем AsH_3	Sb_2O_5	Желтоватый порошок. Судя по составу солей, этому оксиду соответствует слабая одноосновная кислота $HSb(OH)_3$
Bi	Хрупкое, кристаллическое вещество красновато-белого цвета	BiH_3	Бесцветный газ, разлагающийся уже при обычных условиях	Bi_2O_5	В чистом виде не получен. Судя по составу солей (висмутат натрия $NaBiO_3$ и др.), этому оксиду соответствует неустойчивая и слабая кислота $HBiO_3$

Фосфор содержится в нуклеиновых кислотах, которые участвуют в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в растениях. Фосфор особенно важен при росте и развитии репродуктивных органов (цветы, плоды, зерна).

Калий ускоряет процесс фотосинтеза и содействует накоплению углеводов (сахара — в сахарной свекле, крахмала — в картофеле). У злаковых он способствует укреплению стебля и тем самым устраняет их полегание.

Железо, марганец, бор и другие микроэлементы играют определенную роль в жизни растений. Так, например, при наличии микроэлемента бора растения лучше усваивают азот, фосфор и калий и дают лучшие урожаи. Медь, марганец и цинк ускоряют окислительно-восстановительные процессы и тем самым способствуют росту растений. Железо участвует в синтезе хлорофилла.

Указанные макро- и микроэлементы растения поглощают из почвенного раствора в виде ионов (NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , H_2PO_4^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} , MnO_4^- и др.).

Вещества, содержащие три основных питательных элемента и способные в почвенном растворе расщепляться на ионы, используются в качестве минеральных удобрений.

Многие минеральные удобрения (KCl , NaNO_3 , NH_4NO_3) содержат только один основной питательный элемент. Такие удобрения называются простыми. Более ценными являются такие минеральные удобрения, которые содержат два или все три основных питательных элемента (N, K, P). Такие удобрения называются комплексными. Основные сведения о важнейших минеральных удобрениях даны в таблице 53.

В соответствии с решениями XXVI съезда КПСС намечено увеличить объем производства фосфорных, концентрированных и комбинированных минеральных удобрений и повысить эффективность их использования.

В последнее время большое внимание уделяется производству полифосфатов. Для их получения на смесь, содержащую ортофосфорную, двухфосфорную ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и полифосфорные (содержат до 10 атомов фосфора) кислоты, действуют раствором хлорида калия или аммиака.

Применение комбинированных минеральных удобрений позволяет экономить рабочую силу и разгрузить транспорт.

При хранении минеральных удобрений их следует беречь от влаги. Соли аммония нельзя помещать вместе с известью, цементом, ибо в контакте с ними может произойти разложение солей аммония. Следует также учесть, что многие минеральные удобрения (нитраты, соли аммония и др.) нельзя хранить продолжительное время, ибо они слеживаются и затвердевают. В этом случае перед применением их необходимо измельчать, что потребует дополнительных затрат рабочего времени.

Цистерны с аммиачной водой нельзя помещать вблизи жилых зданий. Воду после мойки цистерн и других сосудов, в которых

Таблица 53. Минеральные удобрения

Наименование	Химический состав	Цвет и внешний вид	Получение в промышленности и образование в природе
1. Азотные удобрения			
Нитрат натрия (натриевая селитра)	NaNO_3 (15—16% N)	Белое или серое кристаллическое вещество с гигроскопическими свойствами	Получают при производстве азотной кислоты. Нитрозные газы (NO и NO_2), не поглощенные водой, пропускают через растворы соды: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$ Нитрит натрия окисляется в нитрат натрия
Нитрат калия (калийная селитра)	KNO_3 (12,5—13% N)	Белое кристаллическое вещество	Сравнительно небольшие залежи KNO_3 находятся в Средней Азии. В промышленности его получают так: $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ Из-за меньшей растворимости NaCl равновесие удается сместить вправо
Нитрат аммония (аммиачная селитра)	NH_4NO_3 (15—16% N)	Белое кристаллическое, весьма гигроскопическое вещество	Получают при нейтрализации 48—60-процентной азотной кислоты аммиаком: $\text{H}_3\text{N} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ Полученный раствор концентрируют и в специальных баках производят кристаллизацию
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20,5—21% N)	Белый, серый или зеленоватый кристаллический порошок, слабо гигроскопичен	Получают при взаимодействии аммиака с серной кислотой: $2\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (46% N)	Белое мелкокристаллическое, гигроскопическое, иногда зернистое вещество	Получают при взаимодействии оксида углерода (IV) с аммиаком (при высоком давлении и температуре): $\text{CO}_2 + 2\text{H}_3\text{N} \rightarrow \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$

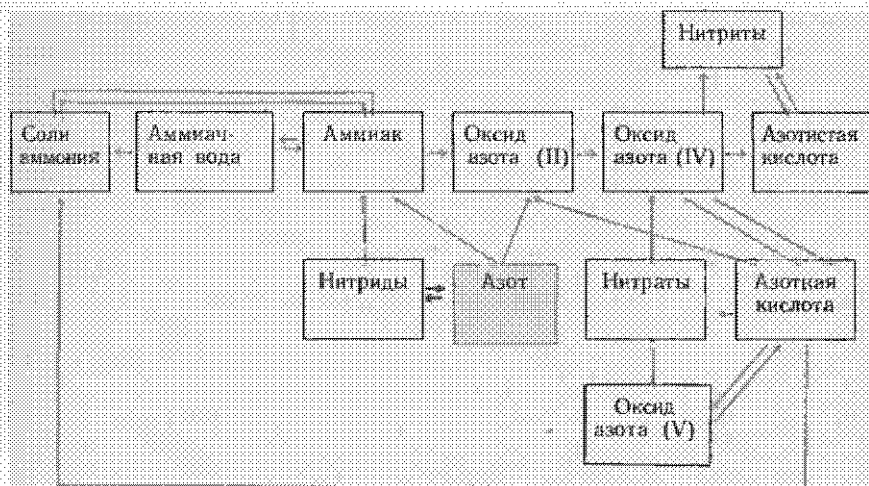
Наименование	Химический состав	Цвет и внешний вид	Получение в промышленности и нахождение в природе
2. Фосфорные удобрения			
Простой суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (до 20% P_2O_5)	Серый мелкозернистый порошок	Получают при взаимодействии фосфоритов или апатитов с серной кислотой: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$
Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (40% P_2O_5)	Сходен с простым суперфосфатом	Производство осуществляется в две стадии: а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \downarrow$ CaSO_4 оседает и его отделяют фильтрованием; б) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
3. Калийные удобрения			
Хлорид калия	KCl (52—60% K_2O)	Белое мелкокристаллическое вещество	Хлорид калия встречается в природе в виде минерала сильвинита ($\text{NaCl} \times \times \text{KCl}$). Наиболее крупные его месторождения находятся в Соликамске, Прикарпатье и Белоруссии в Солигорском районе. Сильвинит измельчают и затем обогащают
4. Комбинированные удобрения			
Дигидроортофосфат аммония	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (с примесями)	Белый или сероватый кристаллический порошок	Получают при взаимодействии ортофосфорной кислоты с аммиаком: $\text{H}_3\text{N} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Гидроортофосфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и другими примесями	Такой же, как дигидроортофосфат аммония	Получают аналогично дигидроортофосфату аммония: $2\text{H}_3\text{N} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

содержалась аммиачная вода, запрещается выливать в водные бассейны (реки, пруды и др.).

Рост производства минеральных удобрений в СССР по годам (в млн. т)

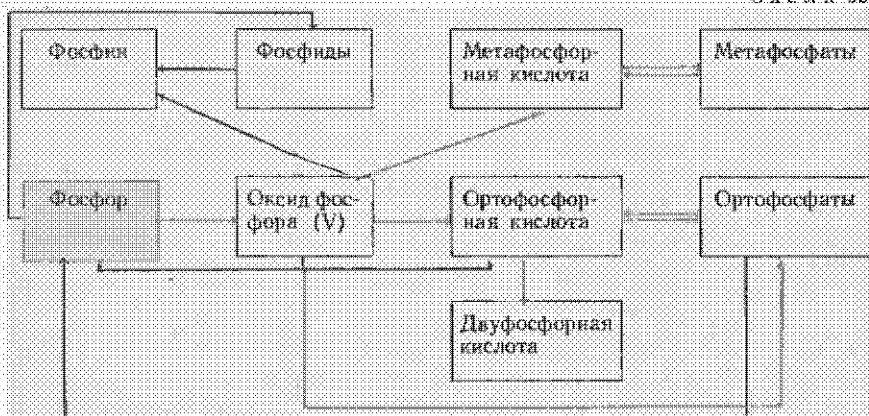
1953	1958	1963	1965	1975	1985
7	12,4	19,1	31,3	90,2	(планируется) 150—155

Генетическая связь между азотом и его важнейшими соединениями показана на схеме 29.



Генетическая связь между фосфором и его важнейшими соединениями показана на схеме 30.

Схема 30



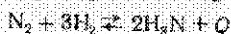
Ответьте на вопросы 30—35 (с. 50). Решите задачи 4—7 (с. 50).

1. На основе теории строения атомов поясните: а) в чем проявляется сходство элементов азота и фосфора; б) чем эти элементы отличаются один от другого.

2. Каково строение молекулы азота? Почему одна связь в молекуле азота более прочна, чем две остальные?

3. Составьте уравнения химических реакций, характеризующих основные химические свойства азота.

4. Даны уравнения реакций:



Как будет смещаться равновесие этих реакций: а) при изменении давления; б) при изменении температуры?

5. В одном цилиндре находится азот, в другом — кислород, а в третьем — оксид углерода (IV). Как различить эти газы?

6. В некоторых горючих газах содержится свободный азот. Может ли при сгорании таких газов образоваться оксид азота? Почему?

7. Напишите четыре уравнения химических реакций, при которых образуется аммиак.

8. Охарактеризуйте роль условий (давление, температура, катализатор) в промышленном процессе синтеза аммиака.

9. При пропускании аммиака через трубку с накалившимся оксидом меди (II) образуется металлическая медь. Напишите уравнение этой реакции и подчеркните окислитель одной чертой, а восстановитель — двумя.

10. Почему аммиак с кислотами реагирует энергичнее, чем с водой? Какова сущность этих химических реакций?

11. Поясните, какие химические свойства аммиака используются при получении продуктов, указанных на рисунке 93 (с. 29).

12. Раствор аммиака в воде называют аммиачной водой и гидроксидом аммония. Обоснуйте эти названия.

13. Составьте уравнения реакций, при которых образуются: а) дигидроортофосфат аммония; б) гидроортофосфат аммония и в) ортофосфат аммония.

14. Начертите в тетради таблицу и в соответствующих графах запишите молекулярные и ионные уравнения реакций, поясняющих характерные свойства солей, формулы которых даны.

Соли	Свойства, общие с другими солями	Специфические свойства
NH_4Cl $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		

15. Гидрокарбонат аммония иногда применяется при пекении кондитерских изделий. Какие свойства гидрокарбоната аммония при этом используются?

16. При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с некоторыми металлами (Mg, Zn) может выделяться оксид азота (I) или азот. Напишите уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций.

17. В почве, удобренной навозом, образуется карбонат аммония, а во время грозы — нитрат аммония. Чем это объясняется? Напишите уравнения соответствующих реакций.

18. Составьте уравнения реакций, при помощи которых из аммиака получают азотную кислоту.

19. Определите, в какую сторону смещается равновесие реакции между оксидом азота (IV), водой и кислородом при изменении: а) температуры; б) давления. Почему?

20. Напишите уравнения реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде, при помощи которых можно различить соляную, серную и азотную кислоты.

21. Приведите уравнения реакций: а) характерные только для азотной кислоты; б) общие для азотной и других кислот.

22. Напишите уравнения реакций, протекающих между медью, цинком и кислотами: а) соляной; б) разбавленной серной; в) концентрированной серной; г) разбавленной азотной; д) концентрированной азотной. Подчеркните окислитель одной чертой, а восстановитель — двумя.

23. Почему при взаимодействии азотной кислоты с медью, серебром и ртутью азот меняет степень окисления от +5 до +4 и +2, а при взаимодействии с цинком и магнием — до +1, 0 и —3? Напишите уравнения соответствующих реакций.

24. В двух пробирках находятся различные нитраты белого цвета. При нагревании одной соли выделяется бесцветный газ, в котором тлеющая лучинка непахивает. При нагревании второй соли выделяется газ бурого цвета. Какие это нитраты? Напишите уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций.

25. При грозовых разрядах в почве иногда может образоваться нитрат кальция. Напишите уравнения соответствующих реакций.

26. Азот встречается в природе в соединениях и в свободном состоянии, а фосфор — только в соединениях. Чем это объясняется?

27. Охарактеризуйте свойства белого и красного фосфора. Какими опытами можно доказать, что белый и красный фосфор — видоизменения одного и того же элемента?

28. При действии азотной кислоты на фосфор получается ортофосфорная кислота. Составьте уравнение этой реакции, если известно, что в ней участвует вода и выделяется оксид азота (II).

29. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций ортофосфорной кислоты: а) с кальцием; б) с оксидом кальция; в) с гидроксидом кальция, взятым в избытке и недостатке. Под формулами проставьте названия соответствующих веществ.

30. Охарактеризуйте роль основных питательных элементов в жизни растений.

31. Перечислите важнейшие азотные удобрения. Составьте уравнения реакций, на которых основано производство этих удобрений.

32. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых получают важнейшие фосфорные удобрения.

33. Как получают калийные и комплексные удобрения? Приведите уравнения соответствующих химических реакций.

34. Составьте в тетрадах конспект ответа о веществах, формулы которых: H_2N , NO_2 , HNO_3 , NH_4NO_3 , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (см. I, с. 43).

35. Составьте уравнения реакций согласно схемам 29 и 30.

❊ 1. 10,7 г хлорида аммония смешали с 6 г гидроксида кальция и смесь нагрели. Какой газ и сколько его по массе и объему выделилось (н. у.)?

2. Какой объем аммиака (н. у.) потребуется для получения 50 т раствора, содержащего 0,5 массовых долей, или 50%, азотной кислоты?

3. К 360 г раствора, содержащего 0,1 массовых долей, или 10%, гидроксида калия, прилили 400 г раствора, содержащего 0,1 массовых долей, или 10%, азотной кислоты. Какова реакция полученного раствора: нейтральная, кислая или щелочная? Сколько граммов соли образовалось?

4. Содержание питательного вещества в фосфорных минеральных удобрениях вычисляют по содержанию массовых долей или по процентному содержанию оксида фосфора (V). Сколько этого оксида в простом и двойном суперфосфате?

5. Сколько тонн двойного суперфосфата потребуется, чтобы заменить 25,3 т простого суперфосфата?

6. Вычислите массовую долю оксида калия в калийной соли, содержащей 0,8 массовых долей хлорида калия.

7. Сколько ортофосфорной кислоты можно получить из 31 т ортофосфата кальция, если выход кислоты составляет 0,8 массовых долей, или 80%, по сравнению с теоретическим?

Лабораторные опыты

Получение аммиака и растворение его в воде. 1. В фарфоровой ступке хорошо перемешайте приблизительно равные объемы кристаллического хлорида аммония NH_4Cl и порошка гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (опыт удастся лучше, если известь слегка влажная). Приготовленную смесь насыпьте в пробирку на $\frac{1}{2}$ ее объема. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в другую сухую пробирку, закрепленную в штативе открытым концом вниз (рис. 104). Нагрейте смесь в пробирке.

2. Как только почувствуете острый запах (нюхать осторожно), пробирку с газом, не переворачивая, закройте пробкой, погрузите ее в ванну с водой и откройте пробку.

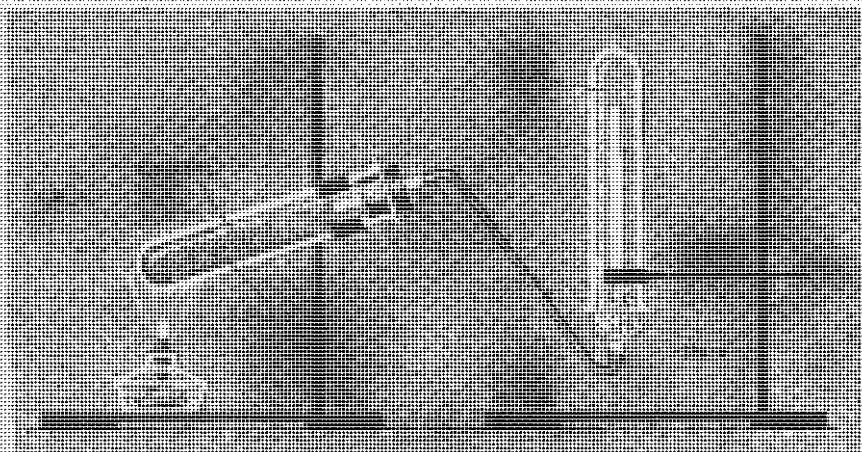


Рис. 104. Получение аммиака.

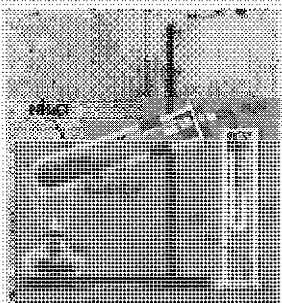


Рис. 105. Сжигание аммиака в кислороде.

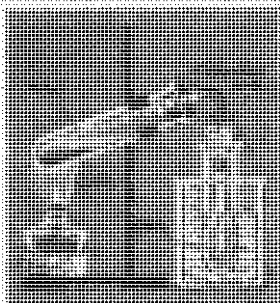


Рис. 106. Получение азотной кислоты из нитратов.

3. После заполнения пробирки водой закройте ее отверстие пробкой и выньте из воды. В полученный раствор поместите красную лакмусовую бумажку — она синее. Затем добавьте к раствору несколько капель раствора фенอล์ฟталеина — появляется малиновое окрашивание.

Задания. 1. О выделении какого газа свидетельствуют сделанные вами наблюдения? Напишите уравнение соответствующей реакции. 2. Какое вещество образуется при растворении полученного газа в воде? Какие наблюдения этот вывод подтверждает? Напишите уравнение данной реакции.

Горение аммиака в кислороде. Соберите прибор для получения газов. Пробирку со смесью хлорида аммония и гидроксида кальция слегка нагрейте. Газоводную трубку введите в стеклянный цилиндр с кислородом и при помощи лучинки подожгите газ (рис. 105).

Задание. Какие вещества образуются в процессе горения аммиака? Напишите уравнение соответствующей реакции, если известно, что при горении аммиака в кислороде выделяется свободный азот. Подчеркните одной чертой окислитель, а двумя — восстановитель.

Взаимодействие аммиака с кислотами. Соберите прибор, как и для предыдущего опыта. Пробирку со смесью хлорида аммония и гидроксида кальция слегка нагрейте. Газоводную трубку последовательно введите в пробирки, в которых налито по 1 мл концентрированных азотной, соляной и серной кислот.

Конiec газоотводной трубки должен находиться на расстоянии 5—6 мм от поверхности кислоты.

Задания. 1. Как объяснить появление «белого дыма»? Напишите уравнения соответствующих реакций. 2. Почему конiec газоотводной трубки нельзя погружать в кислоты, а лишь приблизить к ним?

Действие водного раствора аммиака на индикаторы. Влейте в пробирку немного водного раствора аммиака и проверьте его действие на красную лакмусовую бумажку — она синее. Добавьте к раствору несколько капель раствора фенолфталеина — появляется малиновое окрашивание.

Задание. В соответствии с наблюдениями над проделанными опытами сделайте вывод о химических свойствах водного раствора аммиака.

Качественная реакция на нитраты. В пробирку поместите 0,5 г нитрата натрия (или другого нитрата), прилейте столько концентрированной серной кислоты, чтобы она покрыла соль, затем добавьте немного медных стружек и нагрейте. Выделяется газ бурого цвета, а раствор становится синим.

Задания. Какой газ выделяется? Почему раствор в пробирке синее? Составьте уравнения происходящих реакций и укажите изменения степеней окисления у соответствующих элементов. Что в этой реакции окисляется и что — восстанавливается? Как можно отличить соли азотной кислоты от солей других кислот?

Взаимодействие солей аммония со щелочами (распознавание солей аммония). 1. В одну пробирку поместите немного кристаллизованной сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, во вторую — нитрата аммония NH_4NO_3 . В обе пробирки прилейте по 1—2 мл раствора гидроксида натрия и слегка нагрейте. Выделяется газ с резким запахом.

2. В струе выделяющегося газа поместите красную лакмусовую бумажку, смоченную дистиллированной водой. Бумажка синее.

Задание. Какой газ выделяется при нагревании солей аммония? Напишите уравнения соответствующих реакций. Как можно отличить соли аммония от других солей?

Получение азотной кислоты из нитратов. В пробирку поместите 4—5 г нитрата натрия и прилейте столько концентрированной серной кислоты, чтобы она покрыла всю соль. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конiec газоотводной трубки опустите во вторую пробирку, которая помещена в стакан с холодной водой (рис. 106). Пробирку с нитратом натрия и серной кислотой нагрейте. В пробирке-приемнике постепенно накапливается жидкость желтоватого цвета.

Задание. Какое вещество накапливается в пробирке-приемнике? Чем объясняется желтый цвет этого вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Действие азотной кислоты на медь. Поместите в пробирку немного медных стружек, прилейте к ним концентрированной азотной кислоты и нагрейте. Выделяется газ бурого цвета, а раствор постепенно становится синим.

Задание. Какой газ выделяется? Почему раствор в пробирке синее? Напишите уравнение этой окислительно-восстановительной реакции, подчеркните одной чертой окислитель, а двумя — восстановитель.

Растворимость ортофосфатов, гидроортофосфатов и дигидроортофосфатов. В три пробирки насыпьте (по 1 см³) ортофосфата кальция, гидроортофосфата кальция и дигидроортофосфата кальция. Прилейте к ним немного воды и перемешайте. Лучше всего растворяется дигидроортофосфат кальция, хуже — гидроортофосфат кальция. Ортофосфат кальция практически не растворяется.

Взаимодействие ортофосфорной кислоты с гидроксидом кальция. 1. В пробирку налейте 4—5 мл свежеприготовленной известковой воды и прибавляйте по каплям раствор ортофосфорной кислоты (1:20). Раствор мутнеет.

2. Продолжайте приливать раствор ортофосфорной кислоты. Раствор вновь становится прозрачным.

Взаимодействие ортофосфорной кислоты с нитратом серебра. К 1 мл 1-процентного раствора ортофосфорной кислоты добавьте 10-процентного раствора ацетата натрия и немного раствора нитрата серебра. Появляется осадок желтого цвета.

Задания. 1. Почему при добавлении раствора ортофосфорной кислоты к

Таблица 54. Таблица для определения минеральных солей

Название	Внешний вид	Растворимость в воде	Взаимодействие раствора данной соли				Окрашивание пламени
			с серной кислотой и медью	с раствором хлорида бария и уксусной кислотой	с раствором щелочи (при нагревании)	с раствором нитрата серебра	
1. Нитрат аммония	Белая кристаллическая масса	Хорошая	Выделяется бурый газ	---	Ощущается запах аммиака	---	Пламя окрашивается в желтый цвет (от при- месей) Пламя окрашивается в желтый цвет (от при- месей)
2. Хлорид аммония	Белая кристаллическая масса	Хорошая	---	---	Ощущается запах аммиака	Выпадает белый осадок	При рассмотрении че- рез синее стекло наблю- дается фиолетовое ок- рашивание пламени
3. Нитрат калия	Мелкие светло-серые кристаллы	Хорошая	Выделяется бурый газ	---	Запах аммиака не ощу- щается	Наблюдается небольшое помутнение	
4. Сульфат аммония	Крупные бесцветные кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, нерастворимый в уксусной кис- лоте	Выделяется аммиак	Выделяется небольшой осадок (от при- месей)	
5. Суперфосфат	Светло-серый порошок или гранулы	Растворяется плохо	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, частично растворимый в ук- сусной кислоте	Запах аммиака не ощу- щается	Выпадает желтый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет (от при- месей)
6. Сульфат	Соль содержит розовые кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	---	Запах аммиака не ощу- щается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет. При рас- смотрении пламени че- рез синее стекло за- метно фиолетовое ок- рашивание
7. Хлорид калия	Бесцветные кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	---	Запах аммиака не ощу- щается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет. При рас- смотрении пламени че- рез синее стекло за- метно фиолетовое ок- рашивание

Как видно из схем строения атомов, у углерода и кремния по два неспаренных электрона. Этим и объясняется, что эти элементы имеют степень окисления +2, например углерод в соединении $\overset{+2}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}_2$. Однако при притоке энергии один из s -электронов может переходить на свободную p -орбиталь. Тогда в атомах этих элементов появляются четыре неспаренных электрона, и поэтому углерод и кремний проявляют степень окисления, равную четырем, например в оксидах CO_2 и SiO_2 . Такую же степень окисления эти элементы проявляют в соединениях с водородом CH_4 (метан) и SiH_4 (силан). Из-за разности электроотрицательностей (1, с. 123) в соединениях с кислородом эти элементы приобретают положительную степень окисления. В соединениях же с водородом углерод приобретает отрицательную степень окисления, а кремний — положительную: $\overset{+4-2}{\text{CO}_2}$, $\overset{+4-2}{\text{SiO}_2}$, $\overset{-4+1}{\text{CH}_4}$, $\overset{-4-1}{\text{SiH}_4}$.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 76).

§ 2. Углерод и его свойства

Повторите из VII главы § 3.

Строение кристаллических решеток. Аллотропия. В результате притока энергии в атоме углерода происходит распаривание электронов и образуются четыре неспаренных электрона, из которых один s -, а три p -электрона. Доказано, что при образовании химических связей электроны стремятся приобрести облака одинаковой формы (рис. 107). Одинаковой формы вытянутые электронные облака, взаимно отталкиваясь, располагаются в пространстве так, что их оси оказываются направленными к вершинам тетраэдра. Вершины этих облаков могут перекрываться с электронными облаками других атомов. Это наблюдается, на-

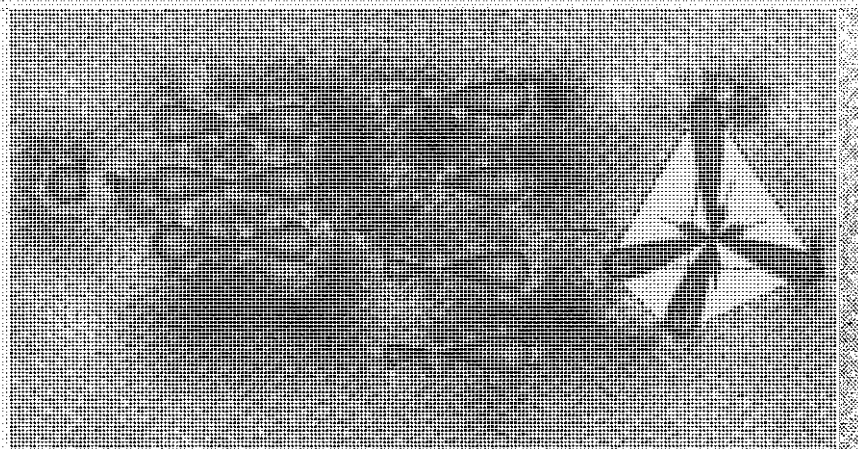


Рис. 107. Схема выравнивания (гибридизация) s - и p -электронных облаков в атоме углерода.

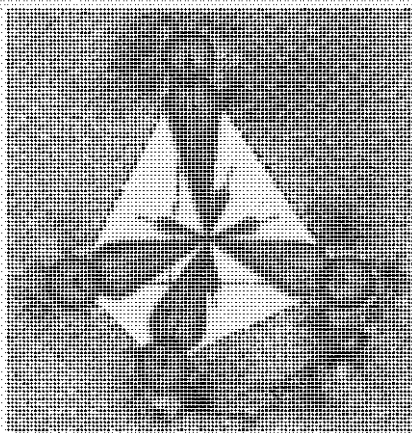


Рис. 108. Перекрывание гибридных электронных облаков атома углерода с s -электронными облаками атомов водорода в молекуле метана.

образовании делокализованной π -связи. Этот электрон более подвижен, чем и обусловлена электрическая проводимость графита.

Углерод в природе находится как в свободном, так и в связанном виде. В свободном виде углерод встречается в виде графита и отдельных кристаллов алмаза. Графит встречается довольно часто, алмаз — крайне редко. Соединения углерода весьма распространены: все живые организмы, а также каменный уголь, торф, нефть и т. п. содержат углерод. Углерод входит в состав многих неорганических веществ (известняк, мел, мрамор, доломит, оксид углерода (IV) и др.).

Получение. Графит и алмаз добывают из недр земной коры. Их можно получать также искусственно.

Графит в мелкокристаллическом виде входит в состав древесного угля. Для получения древесного угля древесину нагревают без доступа воздуха (пиролиз). В результате ее разложения образуются уголь, горючий газ, в состав которого входят метан и другие продукты.

Физические свойства. Алмаз и графит — два аллотропных видоизменения углерода. Строение их кристаллических решеток мы уже рассмотрели. Особая твердость алмаза обусловлена тем, что в его кристаллической решетке каждый атом углерода связан ковалентными связями с четырьмя другими атомами, расположенными вокруг него на одинаковых расстояниях. Эти связи во всех направлениях одинаково прочные. В графите же расстояние между атомами, расположенными в разных плоскостях, гораздо больше, чем между атомами в одной плоскости. Этим и объясняется резкое отличие физических свойств графита от физических свойств алмаза (табл. 56).

Может возникнуть вопрос: как доказать, что графит и алмаз состоят из одного и того же элемента? В этом можно убедиться при сжигании обоих веществ. В результате сгорания образуется

пример, в молекуле метана, имеющей тетраэдрическое строение (рис. 108). Если вершины этих облаков перекрываются такими же облаками других атомов углерода, то между ними возникают ковалентные связи под углом $109^{\circ}28'$ и образуется атомная кристаллическая решетка, характерная для алмаза (см. рис. 59, I, с. 130). Для графита характерна кристаллическая решетка другой формы (см. рис. 57, I, с. 129). Это объясняется тем, что при образовании ковалентных σ -связей между атомами углерода участвуют только три валентных электрона, направленных под углом 120° , а четвертый участвует в

Таблица 56. Физические свойства алмаза и графита

Алмаз	Графит
Очень твердый	Мягкий. Легко расслаивается на отдельные мельчайшие пластинки
Прозрачный, бесцветный	Непрозрачен, серого цвета с металлическим блеском
Электрический ток не проводит, так как нет свободных электронов	Электрический ток проводит относительно хорошо, так как имеет свободные электроны

только оксид углерода (IV). Доказано также, что при определенных условиях алмаз превращается в графит, а последний — в алмаз. Так, например, если алмаз без доступа воздуха нагревают выше 1000°C , то он постепенно превращается в графит. Наоборот, если графит в присутствии катализаторов нагревают до 3000°C под давлением 10^4 МПа, то он превращается в алмаз. Это способ получения искусственных алмазов.

Адсорбция. Древесный уголь после нагревания без доступа воздуха сохраняет тонкопористое строение древесины (рис. 109) и обладает очень большой поверхностью. Благодаря этому он имеет особые свойства, с которыми можно ознакомиться на опыте.

Если бросить кусочки угля в колбу, наполненную бурым газом — оксидом азота (IV), то происходит обесцвечивание. Если затем колбу с углем нагреть, то окраска появится вновь. То же самое можно наблюдать, если раствор лакмуса или чернила взболтать с порошком угля. Эти опыты свидетельствуют о том, что *древесный уголь при обычных условиях поглощает различные газы и растворенные вещества*. Чем больше относительная масса газа, тем лучше он поглощается. При нагревании происходит обратный процесс.

Поглощение газов и растворенных веществ углем и другими твердыми веществами на своей поверхности называется адсорбцией, а выделение этих поглощенных веществ — десорбцией.

Чем больше пористость угля, тем больше его поверхность и тем лучше происходит адсорбция. В целях создания большей пористости уголь повторно нагревают, пропуская через него водяной пар. При этом процессе удаляются остатки продуктов

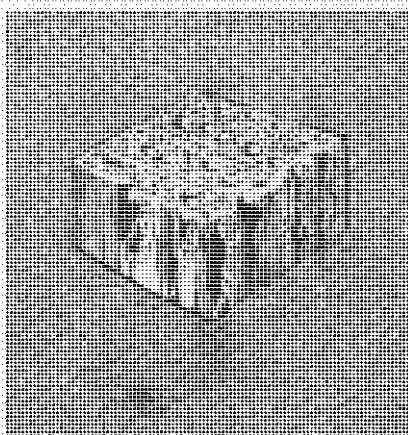


Рис. 109. Тонкопористое строение древесного угля.

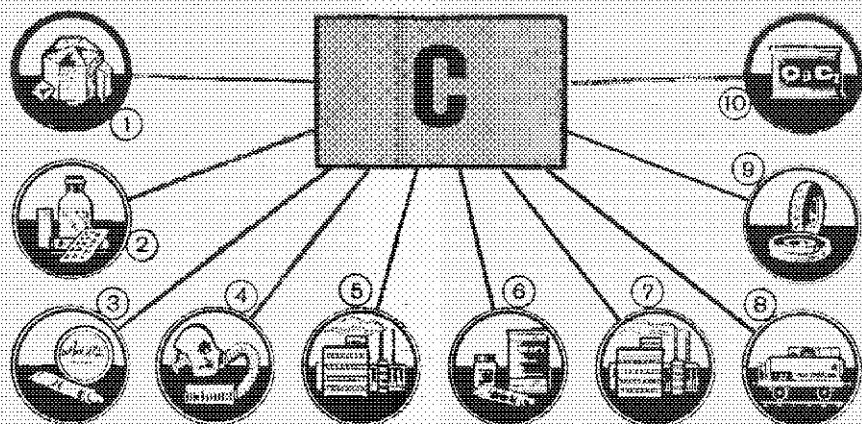


Рис. 110. Применение углерода:

1 — получение искусственных алмазов; 2 — в медицине; 3 — входит в состав Силикона; 4 — адсорбент; 5 — получение сахара; 6 — черной краски; 7 — спирта; 8 — синтетического бензина; 9 — резины; 10 — карбида кальция

пиролиза и очищаются поры в угле. Так получают активированный уголь.

Следовательно, характерным свойством древесного угля является его способность к адсорбции и десорбции.

Химические свойства. При обычных условиях алмаз, графит и углерод в древесном угле химически инертны. Но при высоких температурах эти вещества становятся активными. В зависимости от значений электроотрицательностей элементов (1, с. 123) углерод в химических реакциях может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Характерные реакции, в которых участвует углерод, показаны в таблице 57.

Соединения углерода с металлами называются карбидами. Они образуются при нагревании соответствующих металлов с углеродом без доступа воздуха.

Таблица 57

Химические свойства углерода	
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ	ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ
$\overset{0}{\text{C}} + \overset{0}{\text{O}_2} \xrightarrow{+4 \quad +2} \overset{+4}{\text{C}}\overset{+2}{\text{O}_2} + 402 \text{ кДж}$	$\overset{0}{\text{C}} + 2\overset{0}{\text{H}_2} \xrightarrow{+2 \quad +1} \overset{+2}{\text{C}}\overset{+1}{\text{H}_4}$ <p style="text-align: center;">метан</p>
$\overset{0}{2\text{C}} + \overset{0}{\text{O}_2} \xrightarrow{+2 \quad +2} \overset{+2}{2\text{C}}\overset{+2}{\text{O}_2} \text{ (неполное сгорание)}$	$2\overset{0}{\text{C}} + \overset{+2}{\text{Ca}} \xrightarrow{+2 \quad +2} \overset{+2}{\text{C}}\overset{+2}{\text{Ca}_2}$ <p style="text-align: center;">карбид кальция</p>
$\overset{0}{\text{C}} + 2\overset{+2}{\text{SiO}} \xrightarrow{+2 \quad +4} \overset{+4}{\text{C}}\overset{+2}{\text{O}_2} + 2\overset{0}{\text{Si}}$	$\overset{0}{3\text{C}} + 4\overset{+3}{\text{Al}} \xrightarrow{+3 \quad +4} \overset{+3}{\text{C}}\overset{+4}{\text{Al}_4}$ <p style="text-align: center;">карбид алюминия</p>

Углерод образует с водородом соединения, которые рассматриваются в курсе органической химии. Простейший их представитель — метан.

Применение углерода схематически показано на рисунке 110.

Ответьте на вопросы 3–8 (с. 76).

§ 3. Оксид углерода (II)

Строение молекулы. Основываясь на учении о ковалентной связи, электронную и структурную формулы оксида углерода (II) следовало бы изобразить так (электроны атома углерода обозначены звездочками):



Однако такое изображение предполагает, что вокруг атома углерода размещается только шесть электронов. Как известно, атомы в соединениях стремятся приобрести устойчивую восьмизлектронную структуру. Теперь доказано, что в молекуле оксида углерода (II), как и в молекуле азота (с. 22), имеется тройная связь. Третья ковалентная связь, как предполагают, образуется по донорно-акцепторному механизму (с. 8). Это происходит, по-видимому, так: атом кислорода предоставляет одну из свободных электронных пар атому углерода, т. е. атом кислорода является донором, а углерод — акцептором. В этом случае электронную и структурную формулы оксида углерода (II) следует изображать так:



Получение. Оксид углерода (II) в промышленности получают в особых печах, называемых *газогенераторами*, в результате двух последовательно протекающих реакций (рис. 111). В нижней части газогенератора, где кислорода достаточно, происходит полное сгорание угля и образуется оксид углерода (IV):



По мере продвижения оксида углерода (IV) снизу вверх последний соприкасается с нагретым углем:



Получающийся газ состоит из свободного азота и оксида углерода (II). Такая смесь называется *генераторным газом*. В газогенераторах иногда через нагретый уголь продувают водяной пар:



Эта смесь — *водяной газ*.

Превращение твердого топлива в газообразное называется *газификацией*.

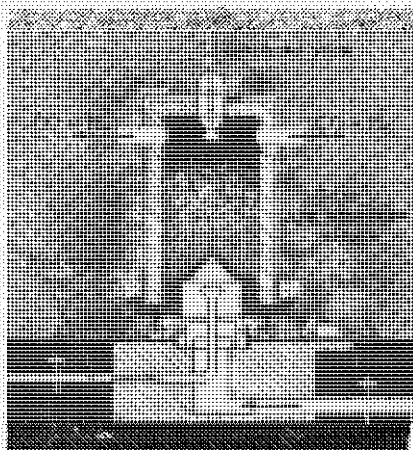
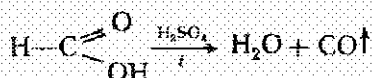


Рис. 111. Схема газогенератора

В лаборатории оксид углерода (II) легче всего получить, действуя на муравьиную кислоту концентрированной серной кислотой, которая связывает воду:

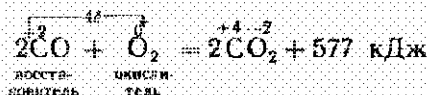


Оксид углерода (II) может образоваться при неполном сгорании топлива в печах и в двигателях внутреннего сгорания. Поэтому при топке печей нельзя закрывать дымоходы при наличии толстого слоя накалившихся углей, ибо в таком случае в печи могут протекать такие же процессы, как в газогенераторе. При недостаточной вентиляции гаражей в них тоже может накапливаться оксид углерода (II).

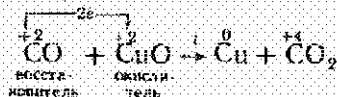
Оксид углерода (II) — сильный яд! Это объясняется тем, что он энергичнее, чем кислород, соединяется с гемоглобином крови. Возникает кислородное голодание, сопровождающееся головной болью, потерей сознания. При больших степенях отравления может наступить смерть. В целях оказания первой помощи пострадавшего надо вынести на свежий воздух и сделать ему искусственное дыхание. Пострадавшему рекомендуется осторожно вдыхать аммиак из его водного раствора.

Физические свойства. Оксид углерода (II) — бесцветный газ, в чистом виде без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде, с очень низкой температурой кипения ($-191,5^\circ\text{C}$).

Химические свойства. Оксид углерода (II) (точнее, углерод со степенью окисления +2) — *сильный восстановитель*. В кислороде и на воздухе оксид углерода (II) горит голубоватым пламенем, выделяя много теплоты:



Оксид углерода (II) может восстановить большинство металлов из их оксидов, например:



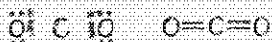
Применение. Оксид углерода (II) используют в качестве газообразного топлива, а также во многих реакциях органического синтеза.

Ответьте на вопросы 9—13 (с. 77).

§ 4. Оксид углерода (IV)

Повторите из главы IV § 3.

■ **Строение молекулы.** Оксид углерода (IV) имеет следующие электронную и структурную формулы:



Все четыре ковалентные связи полярны (I, с. 128). Однако из-за симметричности строения (электронные пары атома углерода одинаково сдвинуты влево и вправо) молекула в целом неполярна.

Получение оксида углерода (IV) в промышленности, в лаборатории и его образование при различных процессах окисления показаны в схеме 31.

Схема 31

Образование оксида углерода (IV)

В промышленности:	В лаборатории:	При сгорании углеродсодержащих веществ:	При медленном окислении в биохимических процессах (дыхание, гниение)
побочный продукт при производстве извести: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\quad} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$	при взаимодействии кислот с мрамором: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
б) выделение при процессах брожения			

Физические свойства. Оксид углерода (IV) — бесцветный газ, примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха, сравнительно хорошо растворим в воде (1:0,878). Всем известная газированная вода — это раствор оксида углерода (IV) в воде. При обычной температуре и сравнительно высоком давлении оксид углерода (IV) сжижается. При его испарении поглощается так много теплоты, что часть оксида углерода (IV) превращается в снегообразную массу («сухой лед»).

Химические свойства. Оксид углерода (IV) является *кислотным оксидом*, его химические свойства отражены в таблице 58.

Таблица 58

Химические свойства оксида углерода (IV)	
общие с другими кислотными оксидами	специфические
<p>1. При растворении может реагировать с водой с образованием непрочной угольной кислоты:</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ <p>2. Реагирует с основаниями:</p> $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">щелочи</p> $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3$ <p style="text-align: center;">избыток</p> <p>3. Реагирует с основными оксидами:</p> $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$	<p>1. При пропускании через известковую воду наблюдается помутнение:</p> $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>Эта реакция используется для обнаружения оксида углерода (IV)</p> <p>2. При повышенной температуре обладает окислительными свойствами, например:</p> $\overset{\text{+4}}{\text{C}}\text{O}_2 + \overset{\text{+2}}{2\text{Mg}} \rightarrow \overset{\text{+2}}{2\text{MgO}} + \overset{\text{0}}{\text{C}}$

Применение оксида углерода (IV) показано на рисунке 112.

Ответьте на вопросы 14—17 (с. 77). Решите задачу 1 (с. 78).

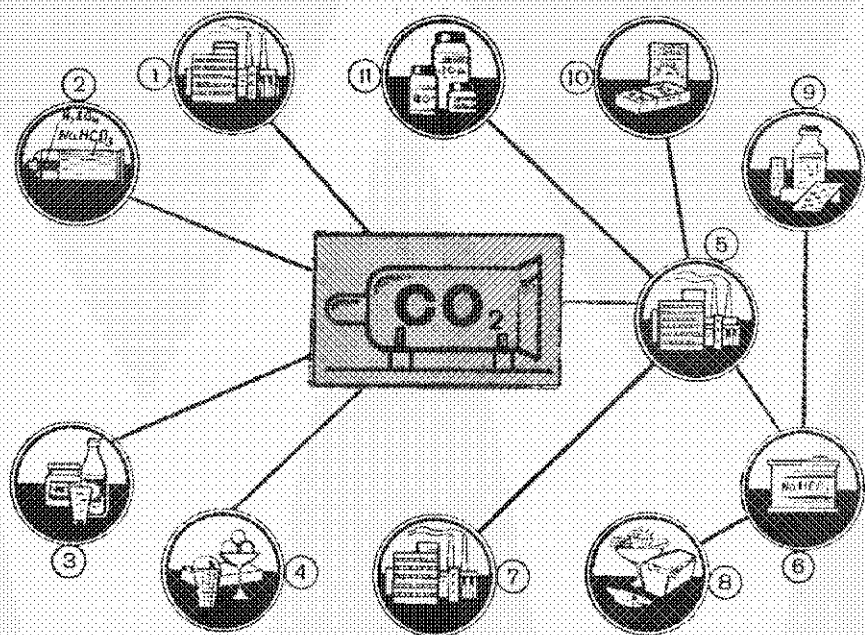


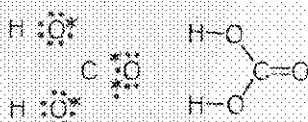
Рис. 112. Применение оксида углерода (IV):

1 — получение сахара; 2 — тушение пожаров; 3 — производство фруктовых вод; 4 — «сухой лед»; 5, 6 — получение соды; 7 — получение стекла; 8 — кондитерских изделий; 9 — лекарства; 10 — моющих средств; 11 — соли

§ 5. Угльная кислота

Повторите из главы IV § 2.

Строение молекулы. Угльная кислота имеет следующие электронную и структурную формулы:



Все химические связи в молекуле угльной кислоты ковалентные полярные.

Получение. Угльную кислоту получают растворением оксида углерода (IV) в воде. Так как угльная кислота очень непрочное соединение, то эта реакция обратима:



Такая реакция происходит при получении газированной воды. В результате такого же процесса в природных условиях образуется минеральная вода (например, нарзан).

Физические свойства. Угльной кислоты в свободном виде нет, так как она разлагается. Поэтому можно говорить лишь

о свойствах водного раствора угольной кислоты. Он бесцветный, со слабым кислым вкусом.

Химические свойства. Угольная кислота обладает свойствами, общими для всех кислот, но она незначительно диссоциирует на ионы и поэтому является очень слабой кислотой (табл. 59).

Применение. Раствор угольной кислоты — газированная вода — входит в состав различных напитков.

Таблица 59. Химические свойства угольной кислоты

Свойства угольной кислоты	
общие с другими кислотами	специфические
<p>1. Реагирует с активными металлами:</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\uparrow$ <p>2. Реагирует с основными оксидами:</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>3. Реагирует с основаниями:</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>При избытке кислоты образуется кислая соль:</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	<p>1. Очень непрочная кислота:</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ <p>2. Весьма слабая кислота, ибо ее молекулы незначительно и ступенчато диссоциируют на ионы:</p> $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ <p>Синяя лакмусовая бумажка в водном растворе угольной кислоты приобретает не красный, а розовый цвет.</p>

Отвечьте на вопросы 18–20 (с. 77).

§ 6. Соли угольной кислоты

Повторите из главы IV § 5.

Угольная кислота как двухосновная образует два ряда солей — **карбонаты** и **гидрокарбонаты**. Например, Na_2CO_3 — карбонат натрия, NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия; CaCO_3 — карбонат кальция, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — гидрокарбонат кальция.

Получение. Некоторые карбонаты, например карбонат кальция (основная составная часть известняков, мела, мрамора), встречаются в больших количествах в природе. Другие же карбонаты, например карбонаты натрия и калия, получают в промышленности и в лаборатории.

В лаборатории карбонаты можно получить общими способами, характерными для солей (I, с. 88), но из-за неустойчивости угольной кислоты вместо нее для этих целей используют оксид углерода (IV).

В промышленности в больших количествах выпускают карбонат натрия Na_2CO_3 (кальцинированная сода), кристаллогидрат карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода) и гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (питьевая сода).

При прокаливании гидрокарбоната натрия образуется кальцинированная сода:



При растворении кальцинированной соды в воде и последующем упаривании раствора выделяется кристаллическая сода. Если ее прокалить, то кристаллизационная вода удаляется и снова образуется кальцинированная сода:



Чтобы получить питьевую соду из кальцинированной, последнюю растворяют в воде и полученный раствор насыщают оксидом углерода (IV):



Физические свойства. Все карбонаты — твердые кристаллические вещества. Большинство из них практически нерастворимы в воде. Исключением являются карбонаты натрия, калия, аммония и некоторые другие.

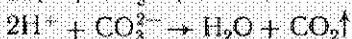
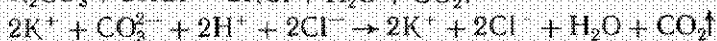
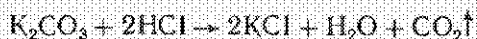
Гидрокарбонаты сравнительно хорошо растворимы в воде. Малорастворим гидрокарбонат натрия.

Химические свойства карбонатов пояснены в таблице 60. Из специфических свойств, указанных в таблице 60, более подробно рассмотрим взаимодействие карбонатов с кислотами. Так как в этих реакциях наблюдается характерное «вскипание», то их используют в целях определения карбонат-иона. Сущность этих

Таблица 60

Химические свойства карбонатов	
общие с другими солями	специфические
<p>1. Вступают в реакцию обмена с другими солями:</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ <p>2. При нагревании разлагаются:</p> $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\quad} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ <p>Исключение — карбонаты щелочных металлов</p> <p>3. Гидрокарбонаты превращаются в карбонаты при нагревании:</p> $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{\quad} \text{MgCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ <p>или под воздействием щелочей:</p> $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>4. Карбонаты в водном растворе в присутствии оксида углерода превращаются в гидрокарбонаты:</p> $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	<p>1. Под воздействием сильных кислот наблюдается характерное «вскипание» из-за бурного выделения оксида углерода (IV):</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ $\text{KHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ <p>2. Вследствие гидролиза растворы карбонатов обладают щелочной реакцией:</p> $\begin{array}{c} 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \uparrow \quad \quad \downarrow \\ \text{H}^+ + \text{OH}^- \\ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + 2\text{Na}^+ + \text{OH}^- \\ \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \end{array}$ <p>При выпаривании раствора из него выделяются NaHCO_3 и NaOH</p>

реакций получает более глубокое объяснение, если их изобразить в ионном виде:



Из сокращенного ионного уравнения видно, что *характерной реакцией на карбонат-ион CO_3^{2-} является его взаимодействие с ионами водорода H^+ .*

Применение важнейших карбонатов и гидрокарбонатов показано на рисунке 112 (с. 62).

Отвечьте на вопросы 21 и 22 (с. 77). Решите задачи 2—5 (с. 78).

§ 7. Круговорот углерода в природе

В природе происходит непрерывный процесс разрушения одних углеродсодержащих веществ и образование других. Органи-

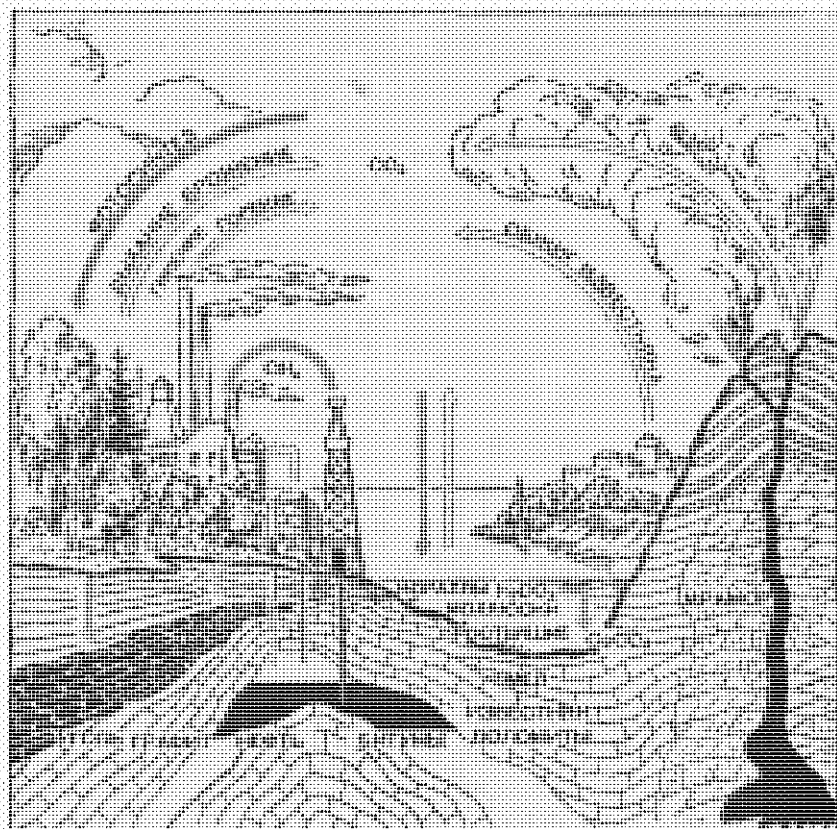


Рис. 113. Круговорот углерода в природе.

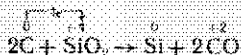
ческие вещества разрушаются при сгорании топлива, при дыхании и гниении. Вместо них образуются более простые вещества, в том числе оксид углерода (IV). Оксид углерода (IV) выделяется также в процессах разложения некоторых неорганических веществ, например при обжиге известняка. Однако его количество в атмосфере увеличивается очень медленно¹. Это объясняется тем, что оксид углерода (IV) участвует в фотосинтезе и атомы углерода снова переходят в состав органических веществ растительного мира. Многие из них употребляются в пищу животными и человеком. В результате разложения без доступа воздуха остатков дренных животных и растений образовалась нефть, а из растительных остатков — каменный уголь и торф. Так происходит непрерывный круговорот углерода в природе (рис. 113).

§ 8. Кремний и его свойства

Нахождение в природе. По распространенности в земной коре кремний занимает второе место после кислорода (примерно 26%).

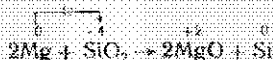
Наиболее распространенными соединениями кремния являются оксид кремния (IV) SiO_2 (кремнезем) и каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оксид кремния (IV) — это основная часть песка, а каолинит — основная составная часть глины.

Получение. В промышленности кремний получают при нагревании смеси песка и угля:



Восстановленный кремний частично реагирует с избытком углерода, и образуется карборунд SiC (карбид кремния). Это очень твердое вещество и поэтому применяется для изготовления точильных и шлифовальных устройств.

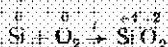
В лаборатории кремний получают при взаимодействии смеси чистого песка с порошком магния:



Физические свойства. Известны аморфный и кристаллический кремний. В реакции оксида кремния (IV) с магнием получается аморфный кремний, представляющий собой бурый порошок. При выделении кремния из расплавленных металлов (Zn, Al) получают его кристаллическую модификацию с такой же кристаллической решеткой, как у алмаза. Кристаллический кремний обладает металлическим блеском, тугоплавкий, очень твердый, с незначительной электрической проводимостью.

Химические свойства. Из простых веществ при обычных условиях аморфный кремний реагирует лишь с фтором. При повышенной температуре кремний становится активным и реагирует с кислородом, хлором, бромом и серой.

¹ Исследования показывают, что содержание оксида углерода (IV) в атмосфере медленно возрастает: в 1860 г. его было 0,028, а в настоящее время — 0,036% (по объему).



Кислоты (за исключением плавиковой) на кремний не действуют, но растворяются щелочью с ним реагируют.

Применение. Большие количества кремния расходуются для получения кремнистых сталей, обладающих высокой жаропрочностью и кислотоупорностью. Кристаллы кремния, подобно германию, являются полупроводниками и поэтому успешно применяются как выпрямители переменного тока в различных устройствах, в том числе и электронно-вычислительных машинах. Весьма перспективно использование кристаллов кремния в фотоэлементах, при помощи которых энергия солнечного излучения превращается в электрическую.

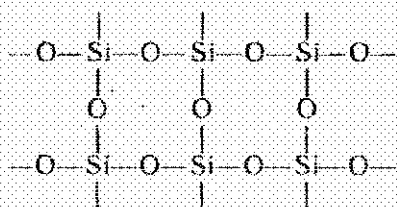
Отвечьте на вопросы 23 и 24 (с. 77).

§ 9. Оксид кремния (IV)

Повторите из VII главы § 3.

Строение кристаллической решетки. Для выяснения строения твердого оксида кремния (IV) необходимо вспомнить следующие закономерности: низкую температуру плавления имеют вещества с молекулярной решеткой, а высокую — вещества с атомной решеткой.

Оксид углерода (IV) имеет очень низкую температуру плавления ($-56,6^\circ\text{C}$), а оксид кремния (IV) — очень высокую (кварц плавится при 1728°C). Руководствуясь этим, можно сделать вывод, что твердый оксид кремния (IV) должен иметь атомную решетку. Это подтверждено многими исследованиями. Кристаллическая решетка оксида кремния (IV) имеет такое строение:



Следовательно, отдельных молекул SiO_2 нет. Весь кристалл представляет одну гигантскую молекулу $(\text{SiO}_2)_n$, но для простоты записи состав оксида кремния (IV) изображают формулой SiO_2 , что, разумеется, неточно.

Нахождение в природе. Оксид кремния (IV) встречается в природе в виде песка. Как правило, песок загрязнен примесями (оксиды железа), которые придают ему желтую окраску. Чистые кристаллики оксида кремния (IV) называют кварцем. Его кристаллики в виде включения имеются в гранитах

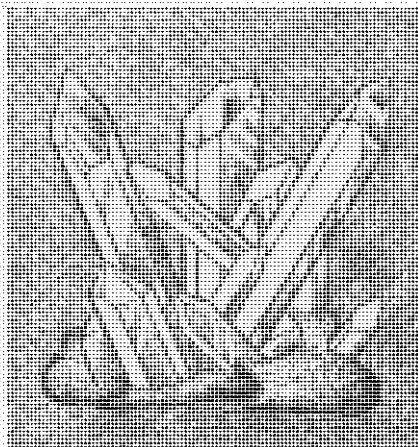


Рис. 114. Горный хрусталь.

и других горных породах, при разрушении которых образуется песок. В природе встречаются также большие бесцветные кристаллы кварца, горного хрусталя (рис. 114).

Физические свойства. В чистом виде оксид кремния (IV) представляет собой твердое, тугоплавкое, прозрачное, кристаллическое вещество.

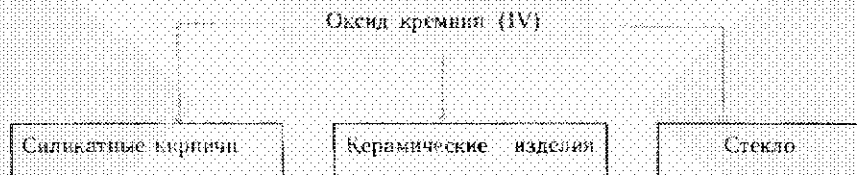
Химические свойства. Оксид кремния (IV) является *кислотным оксидом*. Его химические свойства отражены в таблице 61.

Таблица 61

Химические свойства оксида кремния (IV)	
облики к другим кислотным оксидам	амфотерный
<p>1. При нагревании реагирует со щелочами:</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{нагрев}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. При нагревании реагирует с основными оксидами:</p> $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \xrightarrow{\text{нагрев}} \text{CaSiO}_3$	<p>1. В отличие от многих других кислотных оксидов с водой не реагирует.</p> <p>2. При повышенной температуре вытесняет другие, более летучие, кислотные оксиды из солей:</p> $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{нагрев}} \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$

Применение оксида кремния (IV) в виде песка показано на схеме 32.

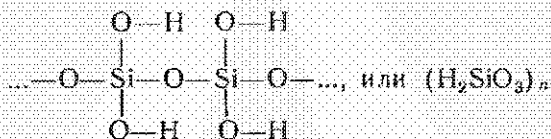
Схема 32



Ответьте на вопросы 25 и 26 (с. 77).

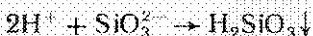
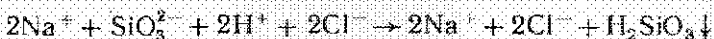
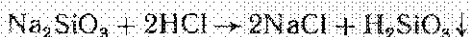
§ 10. Кремниевая кислота

Строение молекулы. Состав кремниевой кислоты условно изображают формулой H_2SiO_3 . В действительности ее состав более сложный:



Известно много различных кремниевых кислот с общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Получение. В отличие от многих других кислот, кремниевую кислоту нельзя получить гидратацией оксида кремния (IV), ибо он с водой не реагирует. Кремниевую кислоту получают при действии кислот на растворы ее солей. При этом она выпадает в виде студенистого осадка:



Физические свойства. В отличие от многих других неорганических кислот, кремниевая кислота в воде почти нерастворима. С водой она образует особого вида системы, называемые коллоидными растворами (I, с. 62).

Химические свойства. Поскольку кремниевая кислота в воде практически нерастворима, то ионы водорода от ее молекул почти не отщепляются. В связи с этим такое общее свойство кислот, как действие на индикаторы, кремниевая кислота не проявляет: она еще *слабее угольной кислоты*. Кремниевая кислота *непрочная*, она *постепенно разлагается*:



Ответьте на вопрос 27 (с. 77).

§ 11. Соли кремниевой кислоты

Строение молекул. Как и для кремниевой кислоты, принятые формулы ее солей (Na_2SiO_3 , CaSiO_3 и т. д.) условны. Существует много различных силикатов, которые образуются при полном или частичном замещении атомов водорода атомами металлов в молекулах кислот $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

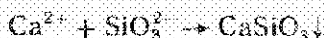
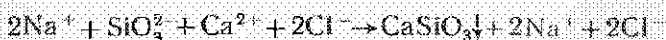
Получение солей кремниевой кислоты, т. е. силикатов, рассмотрено при изучении химических свойств оксида кремния (IV).

Физические свойства. Почти все силикаты тугоплавки и в воде практически нерастворимы. Из силикатов, имеющих большое практическое значение, растворимы лишь силикаты натрия и калия. Эти силикаты называются *растворимыми стеклами*.

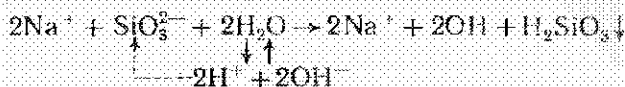
Химические свойства. 1. Силикаты реагируют почти со всеми кислотами, в том числе и с угольной кислотой:



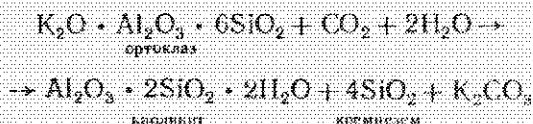
2. Растворимые силикаты могут участвовать в реакциях обмена с другими солями:



3. В водных растворах силикаты подвергаются гидролизу и обладают щелочной реакцией:



4. Силикаты, входящие в состав минералов (их формулы выражают в виде оксидов), в природных условиях разрушаются под действием воды и оксида углерода (IV):



При разрушении таких силикатов образовались залежи глины и песка, а из них в результате биохимических процессов — почва.

Применение. Из растворимых силикатов наибольшее применение имеет силикат натрия. Его водный раствор используется в качестве силикатного клея, для пропитки древесины и тканей в целях придания им огнестойкости и водонепроницаемости. Более сложные силикаты, в состав которых входят несколько металлов, в том числе и алюминий (алюмосиликаты), широко используются в силикатной промышленности.

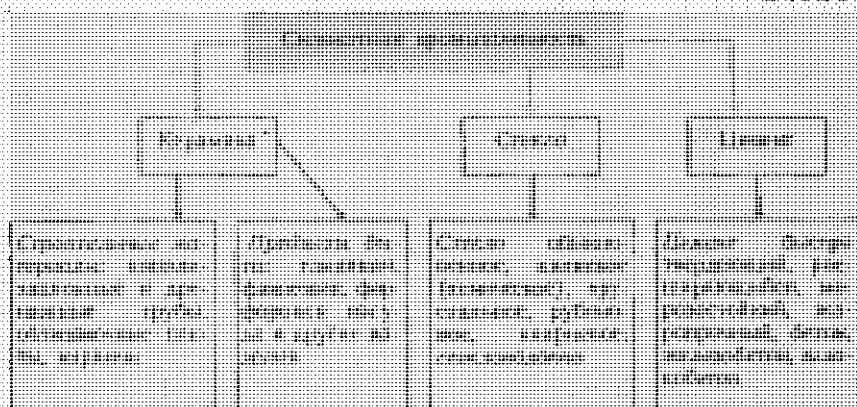
Ответьте на вопрос 28 (с. 77).

§ 12. Силикатная промышленность

К силикатной промышленности относится отрасль производства, которая занимается переработкой различных соединений кремния.

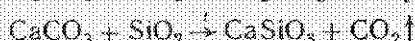
Важнейшие материалы, вырабатываемые силикатной промышленностью, показаны в схеме 33. С производством некоторых из них ознакомимся подробнее.

Основным сырьем для производства керамических изделий является глина (от греч. «керамон» — глина). Изготовление этих



предметов основано на свойстве глины при смешивании ее с небольшим количеством воды образовывать пластичную массу. Этой массе можно придать любую форму, которая сохраняется после высыхания и закрепляется посредством обжига при высокой температуре. Из белой глины изготовляют фаянсовые и фарфоровые изделия.

Производство стекла. Сырьем для производства обычного стекла служат чистый кварцевый песок, сода и известняк. Эти вещества тщательно перемешивают и подвергают сильному нагреванию (1500°C):



Образовавшиеся силикаты натрия и кальция сплавляются с песком, который берут в избытке. Стекло не является индивидуальным веществом, а представляет собой сплав нескольких веществ. Примерный состав обычного оконного (натриевого) стекла можно выразить формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Если соду заменяют поташом K_2CO_3 , то получают более тугоплавкое стекло (химическое, или калиевое, стекло). Примерный состав этого стекла можно выразить формулой $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Если в качестве сырья берут поташ, оксид свинца (II) и песок, то получают хрустальное стекло. Это стекло сильно преломляет свет и поэтому применяется в оптике для изготовления линз и призм. Из него изготовляют также художественную посуду.

Из чистого песка получают кварцевое стекло. Расплавленный песок, остывая, образует стекловидную массу. В отличие от обычного стекла, кварцевое стекло мало изменяется в объеме при изменении температуры. Посуду, изготовленную из него, можно накаливать до бела, бросить в холодную воду, и она не трескается. Из кварцевого стекла делают лабораторную посуду. Другое его специфическое свойство — это способность пропускать ультра-

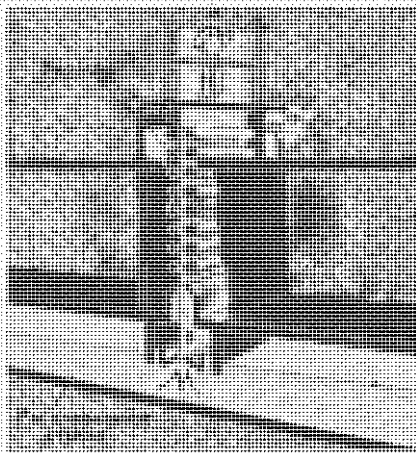


Рис. 115. Машина для вытягивания листового стекла.

фиолетовые лучи, поэтому из него изготовляют так называемые кварцевые лампы, используемые в медицине.

Для получения цветных стекол к сырью добавляют оксид соответствующего металла. Так, например, при добавлении оксида кобальта (II) получается синее стекло. Оксид хрома (III) придает стеклу зеленый цвет, оксид меди (II) — синезеленый. Добавлением небольших количеств мелко раздробленного золота получают рубиновое стекло.

Расплавленное стекло при охлаждении твердеет не сразу, а постепенно загустевает, обра-

зая сначала вязкую массу. Благодаря этому свойству стеклу в разогретом состоянии можно придать любую форму. В целях формовки стеклянных изделий применяют выдувание (бутылки, электролампы), прессование (пуговицы), прокатку (зеркальное стекло), вытягивание (листовое стекло, стеклянные трубки и палочки).

Изготовление листового стекла путем вытягивания производится при помощи специальных машин (рис. 115). В них полужидкое стекло выдавливается через щель и при помощи специальных вальцов вытягиваются листы.

Из стекла готовят также тонкие стеклянные нити, идущие для производства стекловолокна и тканей. Стеклянные ткани приме-

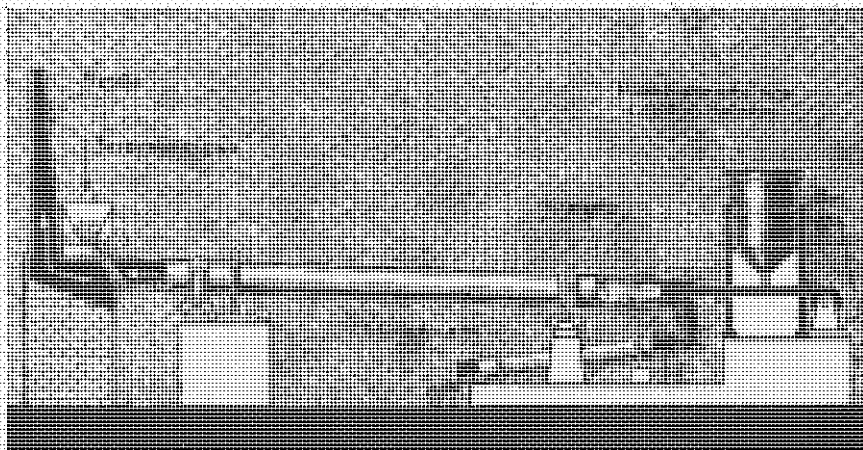
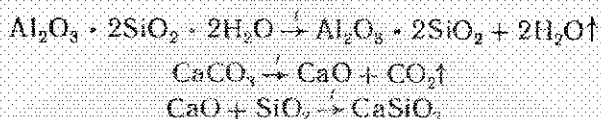


Рис. 116. Цилиндрическая печь для обжига смеси с известняком при производстве цемента.

няются в качестве тепло- и электроизоляторов. Из стекловолокна и пластмасс изготавливают стеклопластики, которые по прочности не уступают стали.

Производство цемента. Основным сырьем для производства цемента являются известняк и глина, содержащая оксид кремния (IV). Эти вещества тщательно перемешивают и их смесь обжигают в наклонных цилиндрических печах, длина которых достигает более 200 м, а в поперечнике — около 5 м (рис. 116). В процессе обжига печь медленно вращается и исходные материалы постепенно движутся к нижнему концу навстречу потоку раскаленных газов (принцип противотока, I, 167) — продуктов сгорания поступающего газообразного или вдуваемого через форсунку жидкого или твердого пылевидного топлива.

При повышенной температуре между глиной и известняком происходят сложные химические реакции. Простейшими из них являются обезвоживание каолинита, разложение известняка и образование силикатов и алюминатов кальция:



Образовавшиеся в результате реакций вещества спекаются в виде отдельных кусков. После охлаждения их размалывают до тонкого порошка.

Процесс затвердевания цементного теста объясняется тем, что различные силикаты и алюминаты, входящие в состав цемента, реагируют с водой с образованием каменистой массы. В зависимости от состава изготавливают различные сорта цемента (см. схему 33, с. 71).

В нашей стране повсюду развернуто грандиозное строительство заводов, электростанций и жилых массивов. Основным строительным материалом являются цемент, бетон, шлакобетон и железобетон.

Бетон — смесь щебня и песка с цементом. При смешивании цемента со шлаком получают шлакобетон. Бетонные сооружения получаются еще более прочные, если в бетон закладывают каркас из железных стержней. Такой строительный материал называется железобетоном. Из него возводят капитальные строительные объекты: заводские корпуса, плотины и другие сооружения.

По производству цемента наша страна занимает одно из первых мест в мире. Следующие данные (в млн. т) характеризуют развитие производства цемента в СССР:

1953 г.	1963 г.	1965 г.	1976 г.	1985 г.
16	61	72	127	(планируется)
				140–142

Ответьте на вопросы 29 и 30 (с. 78). Решите задачу 6 (с. 78).

§ 13. Краткая характеристика элементов IV группы

В главной подгруппе с увеличением относительных атомных масс закономерно увеличиваются радиусы атомов в ряду элементов: углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. В связи с этим в такой же последовательности увеличиваются их металлические свойства: углерод в основном обладает неметаллическими свойствами; кремний тоже неметалл, но у него замечается усиление некоторых металлических свойств; кремний является полупроводником и обладает металлическим блеском; германий по свойствам можно причислить к металлам и к неметаллам, он хрупкий и является полупроводником; олово и особенно свинец уже имеют все физические свойства металлов — металлический блеск, сравнительно хорошую электрическую проводимость, теплопроводность и пластичность.

В такой же последовательности закономерно изменяются химические свойства этих элементов. Так как у их атомов на наружном энергетическом уровне имеются четыре электрона, то они имеют степень окисления +4 или —4 и образуют высшие оксиды с общей формулой RO_2 и соединения с водородом RH_4 . *Прочность соединений элементов с водородом в данном ряду уменьшается*: метан CH_4 сравнительно прочное соединение, а гидрид свинца PbH_4 разлагается уже при обыкновенных условиях. *Кислотные свойства гидратов высших оксидов резко ослабевают*: оксид углерода (IV) и оксид кремния обладают только кислотными свойствами, а оксид германия (IV) уже является амфотерным.

Ответьте на вопрос 31 (с. 78).

§ 14. Сравнение свойств водородных соединений неметаллов разных подгрупп

При изучении химических свойств элементов IV—VII групп главных подгрупп мы убедились, что водородные соединения неметаллов этих подгрупп в водных растворах обладают различными свойствами. Например, водородное соединение азота — аммиак NH_3 обладает в водном растворе основными свойствами, а водородное соединение элемента фтора — фтороводород HF — кислотными свойствами. Такая же закономерность наблюдается и у неметаллов 3-го периода — фосфора и хлора: водородное соединение фосфора — фосфин PH_3 обладает основными свойствами, а водородное соединение хлора — хлороводород HCl в водном растворе является сильной кислотой.

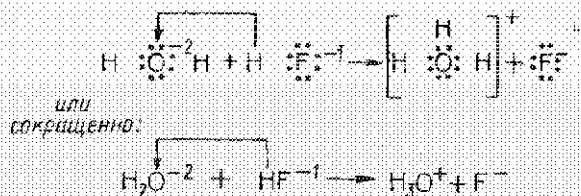
Если проследить за изменениями свойств водородных соединений неметаллов в водных растворах по группам, то тоже наблюдается определенная закономерность. Так, например, фосфин PH_3 является более слабым основанием по сравнению с аммиаком NH_3 . Хлороводород HCl в водном растворе образует более сильную кислоту, чем фтороводород HF. Из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1) в периодах слева направо с возрастанием заряда ядра атомов и уменьшением отрицательной степени окисления усиливаются кислотные свойства водородных соединений неметаллов в водных растворах;

2) в группах сверху вниз с увеличением атомных радиусов соответствующих анионов кислотные свойства усиливаются, а основные — ослабевают.

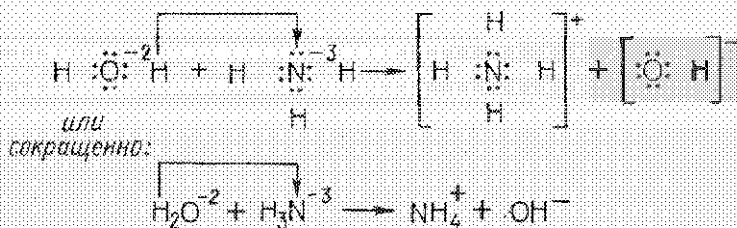
Чем же объясняются указанные закономерности?

При изучении теории электролитической диссоциации мы убедились, что кислотами являются электролиты, которые в водных растворах отщепляют ионы водорода (протоны), а основаниями — электролиты, которые присоединяют ионы водорода. На основе этих представлений нетрудно понять, почему водный раствор фтороводорода HF является кислотой, а раствор аммиака H_3N — основанием. Из-за того что атом фтора имеет больший положительный заряд ядра атома, т. е. $+9$, а кислород $+8$, атом фтора протоны отталкивает сильнее. Происходит следующий процесс:



Из уравнения видно, что фтороводород HF в водном растворе протоны отщепляет, т. е. является кислотой. В этом процессе существенно важную роль играет и другой фактор: у атома кислорода имеется неподеленная электронная пара, позволяющая образовать дополнительную ковалентную связь.

Теперь рассмотрим процесс, протекающий при растворении аммиака в воде. Атом кислорода имеет больший положительный заряд ядра (+8), чем азот (+7). Вследствие этого атомы кислорода сильнее отталкивают протоны, чем атомы азота. Кроме того, атом азота имеет неподеленную электронную пару. Поэтому протоны от молекул воды отщепляются и переходят к молекуле аммиака:



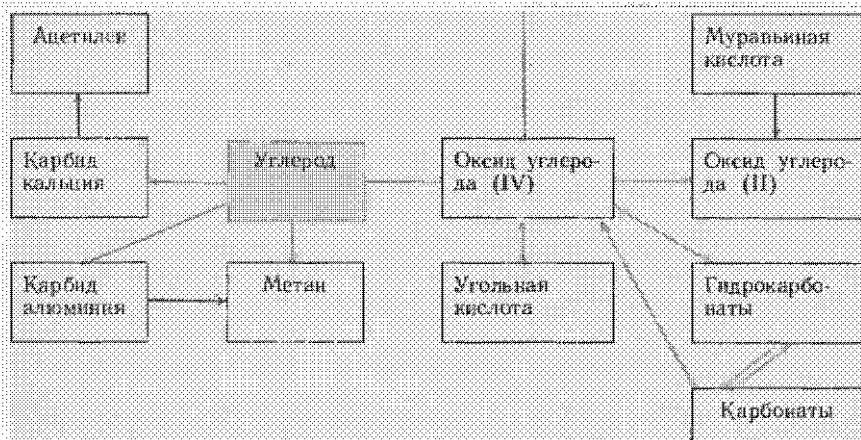
Таким образом, молекулы аммиака в водном растворе протоны присоединяют, т. е. аммиак является основанием.

Следовательно, усиление кислотных свойств водородных соединений в водных растворах в периодах слева направо объясняется увеличением заряда ядра атомов.

В группах сверху вниз увеличиваются атомные радиусы элементов. В результате отрицательно заряженные анионы (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) в группах сверху вниз все слабее притягивают положительно заряженные ионы водорода, и в связи с этим кислотные свойства исцеляются.

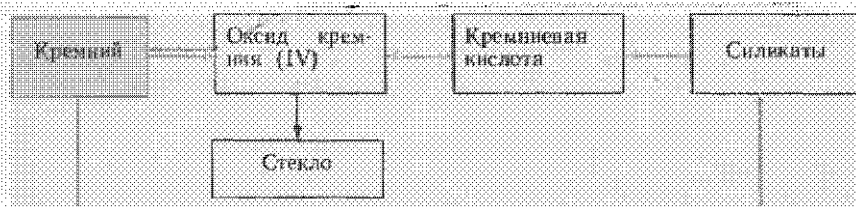
Генетическая связь между углеродом и его важнейшими соединениями показана на схеме 34.

C-4281-34



✱ Генетическая связь между кремнием и его важнейшими соединениями показана на схеме 35.

Command 3



Ответьте на вопросы 32–35 (с. 78).

1. Напишите схемы строения атомов углерода и кремния. На основе строения их атомов перечислите общие и отличительные свойства этих элементов.

2. Чем отличается метан от сидана (по строению молекул и свойствам)? Почему?

3. Как доказать, что графит и алмаз являются аллотропными видоизменениями одного и того же элемента? Почему их свойства столь различны?

4. При каких процессах образуется древесный уголь? Каково его строение, свойства и применение?

5. Как можно доказать, что хлеб, молоко, мясо содержат углерод?

6. Охарактеризуйте химические свойства углерода и его применение.

7. Составьте уравнения реакций, протекающих при нагревании угля, со следующими оксидами: 1) оксидом железа (III); 2) оксидом олова (IV). Покажите переход электронов и подчеркните одной чертой окислитель, а двумя — восстановитель.

8. Основываясь на свойствах углерода и пользуясь рисунком 110, поясните, для каких целей применяется углерод.

9. Охарактеризуйте с электронной точки зрения процесс образования молекулы оксида углерода (II) и ионов аммония и гидроксония. Что в этих процессах общего?

10. Как получают оксид углерода (II) в лаборатории и в промышленности? Напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Перечислите условия, при которых может образоваться оксид углерода (II).

12. На конкретных примерах охарактеризуйте химические свойства оксида углерода (II).

13. Какой из газов является более ценным топливом: генераторный или водяной? Почему?

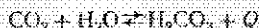
14. Составьте уравнения реакций, протекающих с образованием оксида углерода (IV) в природе, в быту, в лабораториях и в промышленности.

15. Поясните смысл слов: «оксид углерода (IV) может быть только окислителем, но не восстановителем». Почему?

16. Горющая свеча (лучинка) гаснет как в азоте, так и в атмосфере оксида углерода (IV). Почему? Как эти газы можно отличить один от другого?

17. При пропускании оксида углерода (IV) через раствор гидроксида кальция вначале образуется извесь, которая затем растворяется. Напишите уравнения соответствующих реакций.

18. Как сместить процесс обратимой реакции: а) вправо и б) влево:



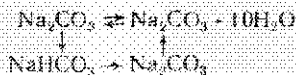
Почему эта реакция обратимая?

19. Для изучения химических свойств угольной кислоты в один раствор, насыщенный оксидом углерода (IV), опустили олово, в другой — магний, а в третий — натрий. В каком случае удалось доказать, что угольная кислота хотя и инертна, но все же реагирует с металлами? Почему?

20. Угольная кислота слабее азотной, но сильнее борной кислоты. Чем это можно объяснить?

21. Почему в огнетушителях используется гидрокарбонат натрия, а не карбонат натрия?

22. Составьте уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



23. Как получают свободный кремний в технике и в лабораториях? Напишите уравнения этих реакций и проанализируйте их с электронной точки зрения.

24. Каковы физические и химические свойства кремния? Приведите уравнения соответствующих реакций. Поясните, какие свойства кремния используются в технике.

25. В чем сходство и отличие высших оксидов углерода и кремния?

26. Составьте уравнения реакций, характеризующих химические свойства оксида кремния (IV).

27. Как можно получить кремниевую кислоту из оксида кремния (IV)? Напишите уравнения реакций.

28. Какие из солей сильнее подвергаются гидролизу — силикаты или карбонаты? Почему?

29. Составьте уравнения реакций, в результате которых образуются: а) обыкновенное стекло; б) калиевое стекло; в) хрустальное стекло.

30. Поясните сущность производства: а) цемента; б) бетона и железобетона; в) стекла.

31. Как в главной подгруппе IV группы изменяются свойства водородных соединений элементов от углерода к свинцу? Почему?

32. На основе периодической системы и теории строения атомов объясните, как изменяются свойства водородных соединений неметаллов в периодах и группах.

33. Почему фосфин обладает более слабыми основными свойствами, чем аммиак?

34. Составьте конспект ответа о веществах, формулы которых приведены: CO , CO_2 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , SiO_2 , H_2SiO_3 , Na_2SiO_3 (образцы см. в I, с. 43).

35. Составьте уравнения реакций согласно схемам 34 и 35.

1. Какой объем оксида углерода (IV) выделится (н. у.) при обжиге 500 г известняка, содержащего 0,1 массовую долю примесей?

2. Сколько потребуются кристаллической соды для нейтрализации 196 г серной кислоты?

3. Сколько потребуются раствора, содержащего 0,05 массовых долей, или 5%, хлороводорода для полного разложения 11,2 г карбоната натрия?

4. В 365 г воды растворили 135 г кристаллической соды. Определите массовую долю и процентное содержание безводной соли в полученном растворе.

5. 146 г смеси, состоящей из карбоната и гидрокарбоната натрия, сильно прокалили. Остаток после прокаливания весил 137 г. Выразите состав смеси в массовых долях.

6. Сколько потребуются сырья для получения 1 т стекла?

Лабораторные работы

Адсорбция газов углем. В пробирку с оксидом азота (IV) насыпьте немного активированного угля и сильно встряхните. Бурная окраска газа постепенно обесцвечивается.

Сжигание угля в кислороде (I, с. 41).

Восстановление металлов из их оксидов углем. В фарфоровой чашке приготовьте смесь, состоящую из 0,2 г угольного порошка и 2 г оксида меди (II). Полученную смесь насыпьте в пробирку и закройте пробкой с газоотводной трубкой. Концы газоотводной трубки поместите в другую пробирку со свежеприготовленной известковой водой. Пробирку со смесью угольного порошка и оксида меди (II) сильно нагрейте. Раствор известковой воды мутнеет. Смесь в пробирке постепенно приобретает желтовато-красный цвет.

Задания. 1. Как из древесины можно получить уголь? 2. Почему обесцвечивается бурная окраска газа в присутствии активированного угля? 3. Почему при нагревании оксидов металлов с углем образуются свободные металлы? Напишите уравнения соответствующих реакций. Что при этих реакциях окисляется, а что — восстанавливается?

Получение оксида углерода (IV) и определение его свойств. 1. Приготовьте прибор, как показано на рисунке 117. Поместите в пробирку несколько кусочков мела или мрамора и прилейте немного разбавленной соляной кислоты. Происходит «искипание» — выделяется газ.

2. Пробирку быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой. Концы трубки поместите в другую пробирку, в которой находится 2—3 мл известковой воды. Раствор мутнеет.

3. Несколько минут продолжайте пропускать газ — газ весь растворится.

4. Концы газоотводной трубки выньте из раствора и сполосните его в дистиллированной воде. Затем поместите трубку в другую пробирку с 2—3 мл дистиллированной воды и пропустите через нее газ. Через несколько минут выньте трубку из раствора, добавьте к полученному раствору несколько капель раствора синего лакмуса — раствор становится розовым.

5. В пробирку налейте 2—3 мл разбавленного раствора гидроксида натрия и добавьте к нему несколько капель фенолфталеина. Затем через раствор пропустите газ — происходит обесцвечивание.

Задание 1. Что происходит, если на мел или мрамор действуют сильной кислотой? 2. Почему при пропускании газа через раствор известковой воды происходит сначала помутнение, а затем взвесь растворяется? 3. Что происходит при пропускании оксида углерода (IV) через дистиллированную воду? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Распознавание карбонатов. В одну пробирку положите немного мела, а в другую — карбонат магния. В первую пробирку влейте 1—2 мл разбавленной соляной кислоты, а во вторую — столько же разбавленной серной кислоты. Обе пробирки закройте пробками с газопроводными трубками, концы которых поместите в пробирки с известковой водой. В обеих пробирках происходит вскипание. Выделяется газ, от действия которого известковая вода мутнеет.

В четырех пробирках даны кристаллические вещества: сульфат натрия, хлорид цинка, карбонат калия, силикат натрия. Определите, какое вещество находится в каждой пробирке.

Задание. На основе выполненных опытов сделайте вывод, что является характерной реакцией на карбонат-ион.

Разложение гидрокарбоната натрия при нагревании. 1. Всыпьте в пробирку на $\frac{1}{2}$ ее объема гидрокарбоната натрия. Закрепите пробирку в штативе наклонно, чтобы выделяющаяся вода не попадала на ее раскаленный участок, и содержимое сильно нагрейте. Выделяется газ.

2. Полученный газ пропустите через раствор известковой воды. Известковая вода мутнеет.

Задания. 1. Что происходит, если на карбонаты действуют кислотами? 2. Какие вещества образуются, если гидрокарбонат натрия подвергают нагреванию? 3. О чем свидетельствует помутнение известковой воды? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. На основе этих уравнений поясните, как определяют карбонат-ион.

Испытание растворов карбонатов и силикатов индикаторами. В одной пробирке с 2—3 мл дистиллированной воды растворите немного карбоната натрия, а в другой — силиката натрия. В обе пробирки опустите красные лакмусовые бумажки. Они окрашиваются в синий цвет.

Задание. Почему лакмусовые бумажки синеют? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Получение кремниевой кислоты. 1. К 4—5 мл концентрированного раствора силиката натрия прибавьте 2—2,5 мл разбавленной соляной кислоты (1:1). Появляется студенистый осадок.

2. В пробирку налейте 2—3 мл концентрированного раствора силиката натрия и пропустите через него оксид углерода (IV). Выпадает студенистый осадок.

Задания. 1. Об образовании какого вещества свидетельствуют появившиеся в результате опыта студенистые осадки? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. 2. Какая из кислот — H_2SiO_3 или H_2CO_3 — является более сильной?

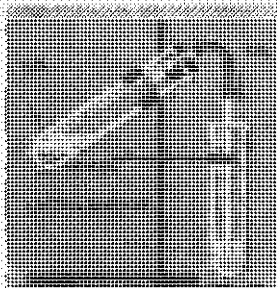


Рис. 117. Получение оксида углерода (IV).

Повторите из главы VI § 3 «Строение атома», § 4 «Периодическая система Д. И. Менделеева», из главы VII § 2 «Основные типы химической связи», § 3 «Кристаллические решетки», § 4 «Окисление и восстановление», из главы X § 5 «Свойства ионов», § 7 «Окислительно-восстановительные реакции», § 8 «Гидролиз солей».

Глава XIII

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Из открытых 107 элементов большинство (более 80) относятся к металлам. Металлы имеют общие свойства, с которыми мы ознакомимся в этой главе.

§ 1. Положение металлов в периодической системе и особенности строения атомов

Повторите из главы VI § 3.

Какое место занимают металлы в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева? Прежде чем ответить на этот вопрос, вспомним, как в ней расположены неметаллы, ибо их значительно меньше.

Из таблицы 62 видно, что металлы в основном располагаются в левой и нижней части периодической системы, а неметаллы — в правой части наверху.

Таблица 62

Периоды	Размещение неметаллов в периодической системе химических элементов по группам							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							He
2				C	N	O	F	Ne
3			B	Si	P	S	Cl	Ar
4					As	Se	Br	Kr
5						Te	I	Xe
6								Rn
7								

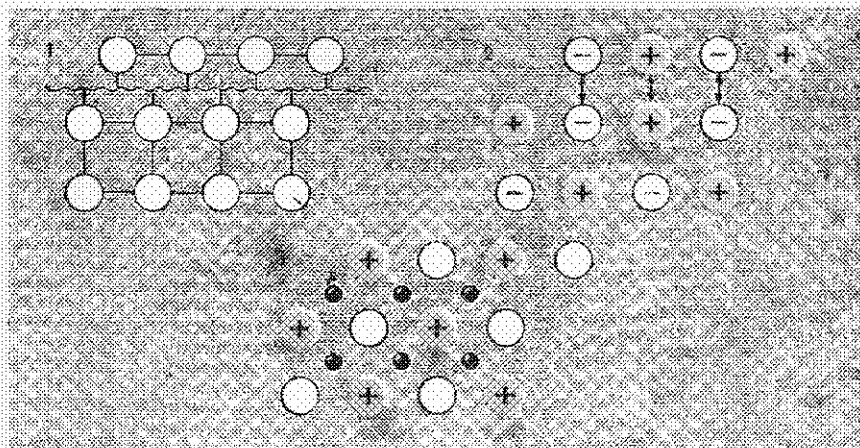


Рис. 118. Связь строения кристаллических решеток с механической прочностью соответствующих веществ:

1 — атомная решетка; 2 — ионная решетка; 3 — металлическая решетка

У атомов металлов на наружном энергетическом уровне обычно находятся от одного до четырех электронов. Их атомы обладают, как правило, большим радиусом. Атомы металлов, в отличие от неметаллов, легко отдают наружные электроны, т. е. являются сильными восстановителями. Поэтому атомы металлов превращаются в положительно заряженные ионы. Оторвавшиеся от атомов электроны относительно свободно перемещаются между положительными ионами металлов. Между этими частицами возникает связь, т. е. электроны как бы цементируют отдельные слои положительных ионов. Так как электроны находятся в непрерывном движении, то при их столкновении с положительными ионами последние могут на некоторое время превратиться в нейтральные атомы.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся положительные ионы и некоторое число нейтральных атомов, между которыми передвигаются относительно свободные электроны, называются металлическими (рис. 118). Связь, которую осуществляют эти относительно свободные электроны между ионами металлов, образующих кристаллическую решетку, называется металлической.

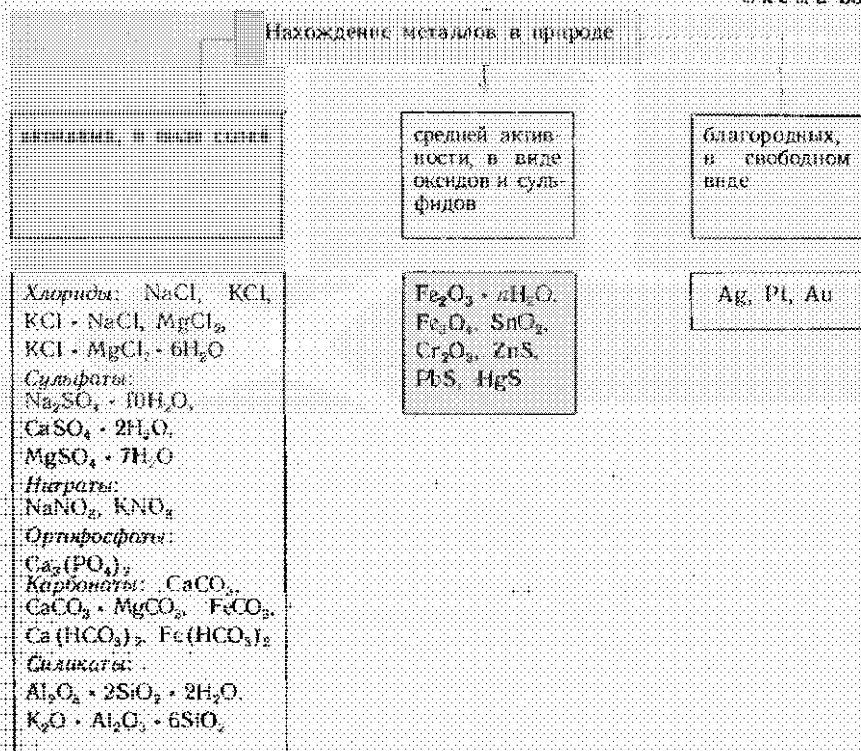
Ответьте на вопросы 1—3 (с. 94).

§ 2. Нахождение металлов в природе и общие способы их получения

Нахождение в природе. Самым распространенным металлом в земной коре является алюминий. За ним следуют железо, кальций, натрий, калий, магний и титан (1, с. 38). Содержание остальных металлов незначительно. Так, например, хрома в земной коре всего лишь 0,3, никеля — 0,2, а меди — 0,01%.

Металлы встречаются в природе как в свободном, так и в виде различных соединений (схема 36).

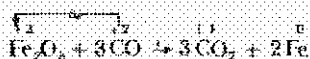
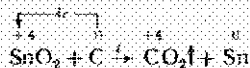
Схема 36



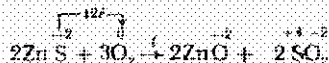
Способы получения. Наиболее активные металлы (Na , K , Ca , Mg) получают электролизом (с. 83). Менее активные металлы восстанавливают из оксидов углем, оксидом углерода (II) или алюминием, а сульфиды металлов вначале обжигают.

Приведем несколько примеров.

1. Восстановление оксидов металлов углем или оксидом углерода (II):



2. Обжиг сульфидов металлов с последующим восстановлением образовавшихся оксидов:



3. Восстановление более активным металлом (алюминотермия):



4. Электролиз расплаво.

Для того чтобы получить представление об этом способе получения металлов (и других веществ), следует ознакомиться с процессами, протекающими при электролизе.

§ 3. Электролиз

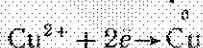
Сущность электролиза. С процессом электролиза можно ознакомиться при помощи прибора, изображенного на рисунке 119. В U-образную трубку наливают раствор хлорида меди (II) и подключают прибор к источнику постоянного тока. На катоде выделяется металлическая медь, а на аноде — хлор, определяемый по запаху.

Что произошло у катода и анода?

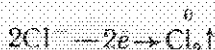
Нам уже известно, что при растворении в воде солей, в том числе и хлорида меди (II), происходит диссоциация:



При пропускании постоянного тока катионы (в данном случае ионы Cu^{2+}) движутся к катоду, а анионы (в данном случае ионы Cl^-) — к аноду. Катод — отрицательный электрод с избытком электронов. Действие постоянного тока на ионы Cu^{2+} аналогично действию водорода на оксид меди (II), где атомы водорода отдают электроны атомам меди со степенью окисления +2. Оба эти процесса можно отразить так:



У анода недостаток электронов, поэтому анод обладает свойством как бы втягивать в себя электроны и действует на ионы подобно элементу марганцу со степенью окисления +7 в реакции перманганата калия с соляной кислотой (с. 16). Как при взаимодействии соляной кислоты с перманганатом калия, так и при электролизе происходит отдача электронов ионами:



Следовательно, электролиз — окислительно-восстановительный процесс.

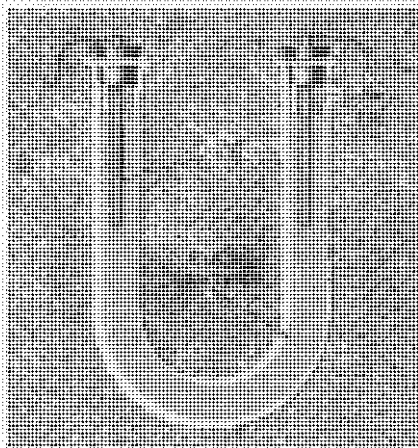


Рис. 119. Электролиз раствора хлорида меди (II).

Электролиз — это окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах, если через раствор или расплав электролита пропускают постоянный ток.

Электролиз расплавов. При плавлении соли и щелочи, как и при растворении, распадаются на ионы. Если через расплавы этих электролитов пропустить постоянный ток, то происходит электролиз. Рассмотрим схему электролиза расплавленного хлорида натрия¹:

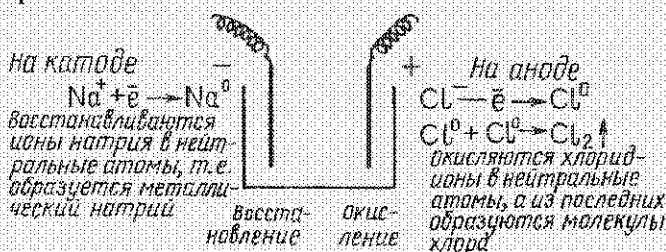
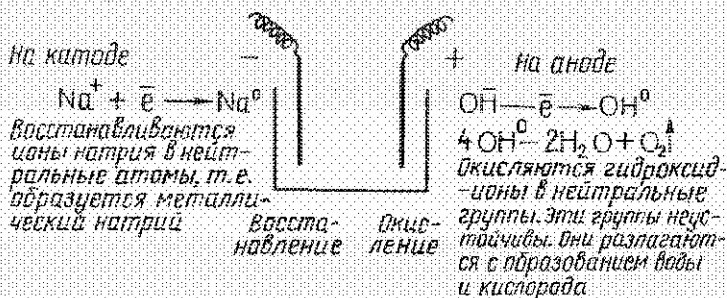


Схема электролиза расплавленного гидроксида натрия:



Электролиз водных растворов. При электролизе водных растворов, кроме ионов электролита, в реакции могут участвовать еще ионы водорода или гидроксид-ионы, которые образуются в результате диссоциации воды (с. 11). Ионы движутся к соответствующим электродам. В результате у катода накапливаются катионы электролита и ионы H^+ , а у анода — анионы электролита и ионы OH^- .

Какие же ионы будут восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что скорость химических реакций зависит от природы (активности) и концентрации реагирующих веществ. Следовательно, надо знать, какие ионы более активны: катионы данного электролита или ионы H^+ , анионы электролита или гидроксид-ионы. Активность катионов можно определить по электрохимическому ряду напряжения (с. 89), учитывая, что если атомы калия в этом ряду самые активные, то его ионы наименее активны:

¹ На производстве к NaCl для понижения температуры плавления добавляют NaF и KCl .

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

химическая активность уменьшается

$K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, H^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pt^{4+}, Au^{3+}$

химическая активность увеличивается

Этот ряд показывает, что при равных условиях в водных растворах у катода восстанавливаются катионы от Cu^{2+} до Au^{3+} включительно, а ионы H^+ , как менее активные, остаются в растворе. При электролизе солей, содержащих катионы от K^+ до Pb^{2+} , при равных условиях восстанавливаются ионы H^+ . Так как скорость химических реакций зависит также от концентрации реагирующих веществ, то при малых концентрациях водородных ионов (в нейтральной среде) у катода могут восстановиться некоторые катионы металлов, находящихся в электрохимическом ряду напряжения до водорода. Это используется при никелировании, лужении, хромировании и т. д.

Анионы по их способности окисляться располагают в следующем порядке:

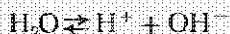
$I^-, Br^-, S^{2-}, Cl^-, OH^-, SO_4^{2-}$

и другие анионы кислородсодержащих кислот

химическая активность уменьшается

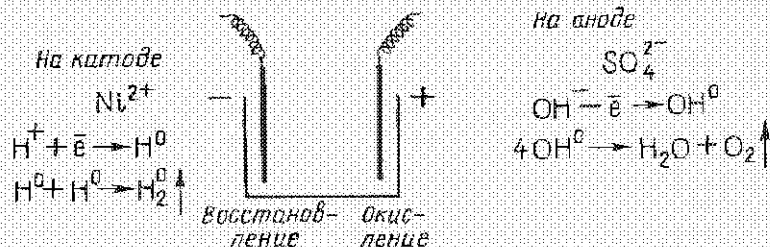
Пользуясь этим рядом, нужно помнить, что анионы бескислородных кислот более активны, чем гидроксид-ионы OH^- .

С учетом указанных выше закономерностей можно предвидеть, как будет протекать электролиз водного раствора любого электролита в зависимости от среды. Так, например, в водном растворе сульфата никеля находятся следующие ионы:



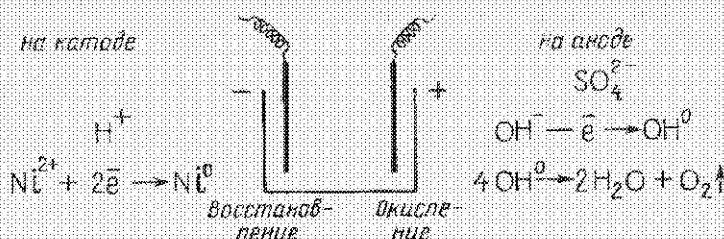
В кислой среде концентрация ионов H^+ большая. Они, как более активные, восстанавливаются, а ионы Ni^{2+} остаются в растворе. У анода окисляются более активные гидроксид-ионы.

Схема процесса:



В нейтральной среде ионов H^+ мало, поэтому у катода (хотя ионы H^+ более активны) восстанавливаются ионы Ni^{2+} , концентрация которых большая. У анода будут окисляться ионы OH^- .

Схема процесса:



Применение электролиза. Электролиз широко применяется при получении наиболее активных металлов (K, Na, Ca, Mg, Al), некоторых активных неметаллов (Cl_2 , F_2), а также сложных веществ (NaOH , KOH , KClO_3). Электролизом пользуются для покрытия металлических предметов никелем, хромом, цинком, оловом, золотом и т. д.

В производственных условиях иногда требуется быстро предсказать, какие продукты образуются в конкретном случае электролиза. Для этих целей можно использовать таблицу 63.

Таблица 63. Продукты электролиза водных растворов электролитов

Электролиты	Продукты электролиза
Щелочи, кислородсодержащие кислоты, соли кислородсодержащих кислот и активных металлов (K, Na, Ca)	H_2 и O_2 , так как разлагается только вода
Бескислородные кислоты и соли бескислородных кислот и активных металлов (K, Na, Ca)	H_2 , S, галогены и др.
Соли бескислородных кислот и малоактивных металлов (Cu, Hg, Ag, Pt, Au), а также металлов со средней активностью (Co, Ni, Cr, Sn)	Металлы и галогены, а при большой концентрации ионов H^+ может выделяться и H_2
Соли кислородсодержащих кислот и малоактивных металлов (Cu, Hg, Ag, Pt, Au), а также металлов со средней активностью (Co, Ni, Cr, Sn)	Металл и O_2 , а при большой концентрации H^+ может выделяться и H_2

Выполните упражнения 4—6 (с. 95). Решите задачи 1—3 (с. 96).

§ 4. Физические свойства металлов

Особое строение кристаллических решеток металлов придает им ряд общих свойств.

Металлический блеск. Все металлы обладают характерным металлическим блеском. Это свойство объясняется тем, что металлы хорошо отражают от своей поверхности световые лучи. Металлы отражают также радиоволны, что используется в радиотелескопах, улавливающих радионизлучения искусственных спутников Земли, и в радиолокаторах, обнаруживающих самолеты на больших расстояниях.

Электрическая проводимость и теплопроводность. Металлы — хорошие проводники электричества и теплоты. Это зависит от наличия в металлических решетках свободных электронов, которые в электрическом поле перемещаются от отрицательного к положительному полюсу. Электрическая проводимость и теплопроводность металлов неодинакова. Она увеличивается от Hg к Ag:

Hg, Pb, Fe, Zn, Mg, Al, Au, Cu, Ag

Из наиболее доступных металлов хорошей электрической проводимостью обладают медь и алюминий, поэтому они используются в качестве проводников электрического тока.

Ковкость и пластичность. Многие металлы пластичны и обладают хорошей ковкостью, что также объясняется особенностью металлической связи. Так как ионы в металлической решетке друг с другом непосредственно не связаны, отдельные слои их могут свободно перемещаться один относительно другого (рис. 118, 3). Это свойство металлов используется при их механической обработке. Для сравнения на рисунке 118, 1 и 2 приведены атомные и ионные кристаллические решетки.

Чем же объясняется ковкость многих металлов (щелочные металлы, золото, серебро, медь) и почему некоторые из них (хром, марганец, сурьма) очень хрупкие? Самые хрупкие металлы находятся в V, VI и VII группах периодической системы Д. И. Менделеева. У атомов этих элементов имеются от пяти до семи свободных электронов. Такое большое число свободных электронов обуславливает сильную связь отдельных слоев ионов и препятствует их свободному скольжению, и пластичность металлов уменьшается.

Металлы имеют также ряд других общих свойств. Практически наиболее важные из них — *плотность, твердость и температура плавления*. Эти свойства у металлов весьма различны.

Например, наименьшую плотность имеют щелочные металлы, а наибольшую — осмий. Металлы, плотность которых меньше пяти, условно принято называть *легкими металлами*, а металлы с плотностью больше пяти — *тяжелыми*.

По твердости металлы сравнивают с алмазом, твердость которого принята за 10. Самыми мягкими являются щелочные металлы, а самым *твердым* — хром.

Самую низкую температуру плавления имеет ртуть, а самую высокую — вольфрам.

Отвечьте на вопросы 7 и 8 (с. 96).

§ 5. Характерные химические свойства металлов

Наиболее общими химическими свойствами металлов является способность их атомов при химических реакциях отдавать валентные электроны и превращаться в положительно заряженные ионы.

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	(H)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Способность атомов отдавать электроны (окисляться)	возрастает																		
Взаимодействие с кислородом воздуха	Быстро окисляются при обычной температуре					Медленно окисляются при обычной температуре или при нагревании										Не окисляются			
Взаимодействие с водой	При обычной температуре выделяется H_2 и образуется гидроксид					При нагревании выделяется H_2 и образуются оксиды										H_2 из воды не вытесняют			
Взаимодействие с кислотами	Вытесняют водород из разбавленных кислот															Не вытесняют водород из разбавленных кислот			
																Реагируют с конц. HNO_3 и с конц. H_2SO_4 при нагревании		С кислотами не реагируют; растворяются в царской водке	
Нахождение в природе	Только в соединениях										В соединениях и в свободном виде					Главн. образуют в свободном виде			
Способы получения	Электролиз расплавов					Восстановлением углеродом, оксидом углерода (II), алюминотермией или электролиз водных растворов солей													
Способность ионов присоединять электроны (восстанавливаться)	Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	(H^+)	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Ag^+	Pt^{2+}	Au^{3+}
	возрастает																		

системе. Так, например, из щелочных металлов энергия ионизации наибольшая у атомов лития (т. е. литий должен быть наименее активным) и наименьшая — у атомов франция.

Если же учитывать не только энергию отрыва электронов от отдельных изолированных атомов, но и энергию, которая тратится на разрушение кристаллической решетки, а также энергию, которая выделяется при гидратации ионов, то металлы по их способности образовывать гидратированные ионы следует расположить так: Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Этот ряд назван *электрохимическим рядом напряжения металлов* (схема 37)¹. В этом ряду наиболее активным оказывается литий. Не противоречит ли такое расположение металлов в электрохимическом ряду напряжения закономерностям периодической системы? Чтобы ответить на этот вопрос, надо иметь в виду, что из трех факторов, которые учитываются при размещении металлов в электрохимическом ряду напряжения, только один из них, т. е. *энергия ионизации, определяется положением металла в периодической системе*. Поэтому нет оснований ожидать, что положение металлов в электрохимическом ряду напряжения всегда должно соответствовать их положению в периодической системе.

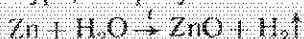
Нам уже известно, что согласно значению энергии ионизации литий из щелочных металлов должен быть наименее активным. Однако радиус иона лития гораздо меньше, чем у ионов натрия и калия. Поэтому электрическое поле, возникающее вблизи ионов лития, более сильное, чем у ионов натрия и калия. Благодаря этому гидратация ионов лития будет протекать более энергично по сравнению с гидратацией ионов натрия и калия. В результате процесс перехода ионов лития в раствор более интенсивен, чем и объясняется его место в электрохимическом ряду напряжения.

В электрохимическом ряду напряжения металл, стоящий левее, может вытеснить из растворов солей металл, стоящий правее. Пользуясь этим рядом, можно предсказать, что, например, железо будет вытеснять медь из водного раствора ее соли.

В электрохимический ряд напряжения включен также водород. Это позволяет предвидеть, какие металлы могут вытеснить водород из растворов кислот. Так, например, железо вытесняет водород из растворов кислот, так как находится левее его, медь же не вытесняет водород, так как находится правее его.

На схеме 37 даны пояснения к электрохимическому ряду напряжения металлов. Так, например, пользуясь этим рядом, часто ошибочно предполагают, что наиболее активные металлы (Li, Na, K, Ca) могут вытеснить менее активные металлы из солей в водных растворах. Но из схемы 37 видно, что металлы (Li, Na, K, Ca) при обычных условиях реагируют с водой. Следовательно, этими металлами для вытеснения других металлов из их водных растворов пользоваться нельзя.

По схеме можно определить не только условия, но и характер протекания реакций. Например, цинк реагирует с водой только при повышенной температуре, и в результате образуется оксид цинка:



Так как в схеме дан также ряд активности важнейших катионов, то можно предсказать, как будет протекать процесс электролиза электролита в водных растворах (с. 84).

Ответьте на вопросы 9—11 (с. 95) и решите задачи 4 и 5 (с. 96).

¹ Объяснение названия электрохимического ряда напряжения дано на странице 94.

§ 6. Сплавы

В чистом виде металлы используются сравнительно редко. В основном применяются их сплавы. Объясняется это тем, что сплавы обладают такими механическими свойствами, каких нет у металлов, входящих в состав сплава. Например, железо, алюминий и т. д. сравнительно мягкие, но их сплавы с другими металлами обладают достаточной твердостью.

Получение сплавов основано на способности расплавленных металлов растворяться друг в друге. В расплавленных металлах могут растворяться также некоторые неметаллы, как например углерод и кремний в расплавленном железе. При охлаждении образуются сплавы с нужными свойствами: легкоплавкие, жаростойкие, кислотостойкие и т. д.

По своему составу и строению сплавы бывают различными. Рассмотрим важнейшие из них:

1. При охлаждении расплава выделяются кристаллики отдельных металлов. В этих случаях сплав представляет собой *механическую смесь металлов*, причем твердый раствор не образуется.

2. При охлаждении расплава образуются однородные кристаллы. В узлах их кристаллических решеток находятся атомы металлов. В этом случае образуются *твердые растворы*.

3. При взаимном растворении металлов их атомы реагируют между собой: образуются так называемые *интерметаллические соединения*. При растворении неметаллов в расплавленных металлах тоже могут происходить химические реакции. Например, атомы железа реагируют с атомами углерода, и образуется карбид железа Fe_3C — цементит, обуславливающий особую твердость чугуна.

Способность металлов в расплавленном состоянии не только механически смешиваться, но и образовывать между собой (и атомами неметаллов) различные соединения — одна из причин, объясняющая, почему сплавы по физическим свойствам так резко отличаются от свойств составляющих их металлов. Так, например, сплав, состоящий из одной части свинца и двух частей олова (припой), плавится уже при 180°C , тогда как свинец плавится при 328°C , а олово — при 231°C .

Состав одного из важнейших сплавов — дюралюминия — 95% Al, 4% Cu, 0,5% Mn и 0,5% Mg. Он сохраняет легкость, но гораздо тверже алюминия и меди. Его широко применяют в самолетостроении. Известно много других сплавов. Свойства некоторых из них будут рассмотрены далее.

Ответьте на вопросы 12—14 (с. 95—96) и решите задачу 6 (с. 96).

§ 7. Коррозия металлов и ее предупреждение

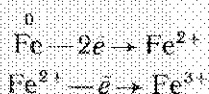
Всем известно, что железные изделия в сыром воздухе ржавеют. В результате этого постепенно разрушаются некоторые

части машин и приходят в негодность различные инструменты. Это приносит ежегодно большие убытки народному хозяйству.

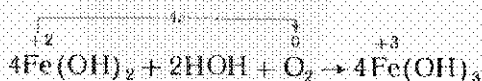
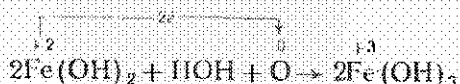
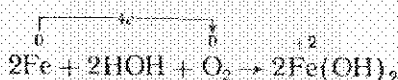
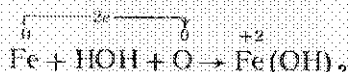
Процесс разрушения металлов называется коррозией (лат. *korrodere* — разъедать).

Коррозия — это химическое и электрохимическое разрушение металлов и их сплавов в результате воздействия на них реагентов окружающей среды.

Сущность процесса коррозии. Больше всего страдают от коррозии железо и его сплавы. Сущность этого процесса заключается в том, что атомы железа под воздействием кислорода, воды, ионов водорода постепенно окисляются. В общем виде процесс коррозии железа и его сплавов можно изобразить так:



Обычно окислителем является кислород:



Так как в воздухе могут содержаться оксид углерода (IV), оксид серы (IV), то в результате их взаимодействия с водой получаются кислоты. При диссоциации последних образуются водородные ионы, которые тоже окисляют атомы металлов:



Опытным путем установлено, что металл быстрее окисляется ионами водорода, если он находится в контакте с другим, менее активным металлом. Так, например, если поместить кусочек цинка в раствор серной кислоты, то сначала реакция протекает энергично, а затем постепенно замедляется. Однако если прикоснуться к кусочку цинка медной проволокой (рис. 120), то реакция заметно ускоряется. Возникает вопрос: почему реакция между цинком и серной кислотой постепенно замедляется, а при соприкосновении меди ускоряется?

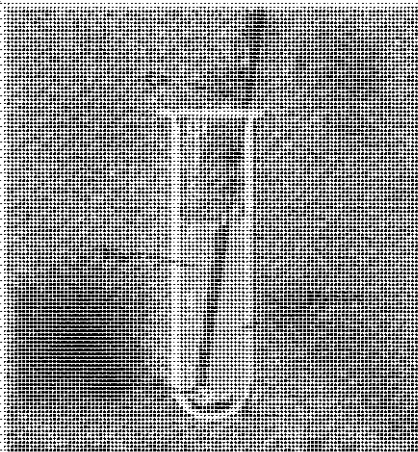


Рис. 120. В контакте с медью реакция цинка с серной кислотой ускоряется.

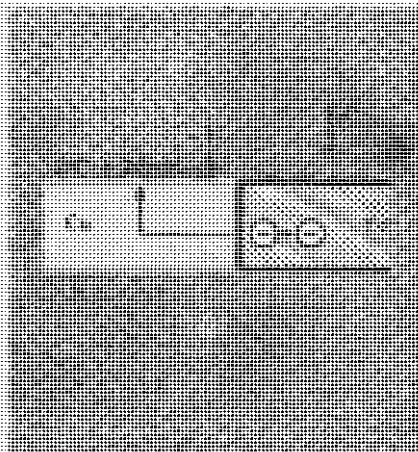
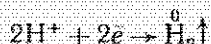


Рис. 121. При взаимном контакте в присутствии электролита один из металлов заряжается отрицательно, а другой — положительно.

В реакциях с кислотами атомы цинка окисляются ионами водорода в ионы цинка, которые переходят в раствор. В результате этого в кристаллической решетке цинка накапливается избыток электронов. По мере их накопления дальнейший переход ионов Zn^{2+} в раствор все затрудняется, так как они все сильнее удерживаются избытком электронов в кристаллической решетке. Процесс взаимодействия цинка с серной кислотой замедляется. Медь в электрохимическом ряду напряжения металлов находится за водородом и с разбавленной серной кислотой не реагирует (медь не посылает положительные ионы в раствор). В кристаллической решетке меди (в отличие от цинка) свободные электроны не накапливаются. При соприкосновении этих двух металлов свободные электроны цинка переходят к меди и восстанавливают окружающие ее ионы водорода:



Освободившись от избыточных электронов, цинк снова энергично посылает свои положительные ионы в раствор. Вновь появившиеся избыточные электроны перемещаются к меди и т. д. Вот почему цинк в контакте с медью реагирует быстрее.

Рассмотренное явление характерно не только для цинка и меди, но и для любых двух различных металлов. При взаимном контакте в присутствии электролита один из металлов (находящийся в электрохимическом ряду напряжения левее) заряжается отрицательно, а другой — положительно. Если соединить эти металлы проводником через гальванометр, то последний покажет наличие тока (гальванический элемент). Более активный металл быстро разрушается (рис. 121).

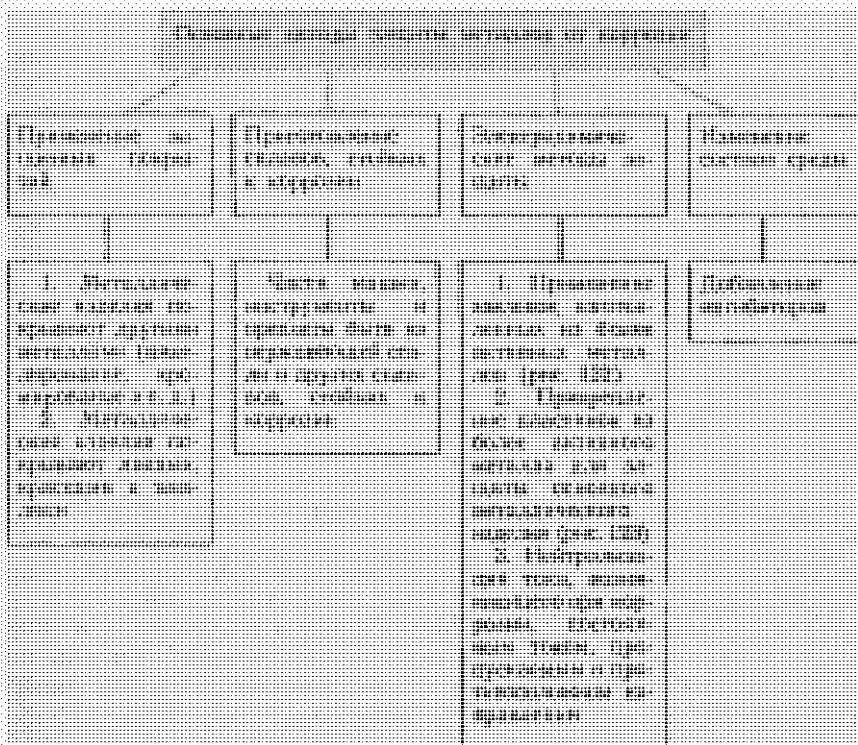
Аналогично происходит коррозия сплавов, которые обычно являются неоднородными. В присутствии электролитов (они всегда имеются в окружающей среде) одни участки поверхности сплава играют роль катода, а другие — анода.

Следовательно, коррозия обусловлена не только действием кислорода, воды или ионов водорода на сплавы и металлы, но и электрохимическими процессами (переходом электронов), которые возникают из-за наличия контактов между металлами и неоднородными участками сплава.

Изучение сущности процесса коррозии позволяет понять, почему ряд металлов (с. 89) назван электрохимическим рядом напряжения. Это объясняется тем, что при погружении металлов в электролит они приобретают определенный заряд (напряжение). Напряжение закономерно изменяется от щелочных металлов до золота.

Борьба с коррозией. Изучение сущности процессов коррозии позволяет предвидеть методы борьбы с этим нежелательным явлением. Важнейшие из этих методов отражены в схеме 38.

Схема 38



Ответьте на вопросы 15—19 (с. 96).

1. Как размещены металлы в периодической системе Д. И. Менделеева? Почему? Чем отличается строение атомов металлов от строения атомов неметаллов?

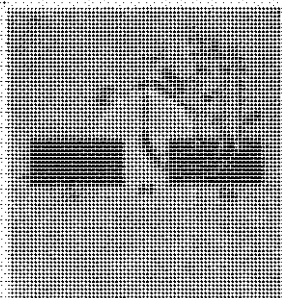


Рис. 122. Скрепление двух металлических деталей с помощью заклепки, изготовленной из более активного металла.

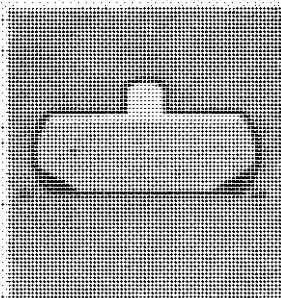


Рис. 123. К защищаемому от коррозии устройству прикрепляют пластинки более активного металла (цинка).

2. Какова сущность металлической связи?
3. Чем по строению и свойствам отличаются кристаллические решетки металлов: а) от ионных и б) от атомных?
4. В виде каких соединений встречаются в природе металлы калий, магний, хром и цинк? Напишите химические формулы этих соединений и при помощи уравнений соответствующих реакций покажите, как эти металлы можно получить в свободном виде.
5. Поясните, как будет протекать электролиз растворов веществ, формулы которых даны: а) HCl , б) H_2SO_4 , в) KNO_3 , г) NaOH .
6. Бром можно получить: а) действуя на раствор бромида калия хлорной водой; б) подвергая раствор бромида калия электролизу. Что общего в сущности этих процессов и чем они отличаются?
7. Каковы общие физические свойства металлов? Поясните эти свойства, основываясь на представлениях о металлической связи.
8. Почему некоторые металлы пластичные (например, медь), а другие — хрупкие (например, сурьма)?
9. На основе учения о строении атомов поясните, чем металлы по химическим свойствам отличаются от неметаллов.
10. Какой из металлов химически более активен: литий или натрий? Чем можно объяснить, что в электрохимическом ряду напряжений металлов литий обычно располагают левее натрия?
11. Начертите в своих тетрадях таблицу и в соответствующих графах напишите уравнения практически осуществимых реакций и укажите условия их протекания (см. схему 37).
12. Изложите сущность процесса образования сплавов. Почему сплавы обычно тверже исходных металлов?

Реагирующие вещества	Уравнения практически осуществимых реакций с металлами				
	Na	Ca	Zn	Cu	Ag
O_2 H_2O $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворе HCl H_2SO_4					

13. Почему в технике широко используются сплавы железа, а не чистое железо? Какие сплавы железа применяются на производстве и в быту?

14. Охарактеризуйте свойства и применение известных вам сплавов цветных металлов.

15. Сплав железа поместили в воду, содержащую: а) кислород; б) кислород и оксид углерода (IV). В каком случае коррозия сплава будет протекать активнее и почему? Напишите уравнения соответствующих реакций.

16. К куску железа, находящемуся в растворе соляной кислоты, прикоснулись цинковой проволокой. Повлияет ли это на скорость и характер химической реакции?

17. Из курса физики вам известны понятия «разность потенциалов», «напряжение». Поясните, почему ряд металлов, данный в схеме 37, назван электрохимическим рядом напряжения металлов.

18. Требуется скрепить железные детали. Какими заклепками следует пользоваться — медными или цинковыми, чтобы предотвратить коррозию деталей, и почему?

19. Почему отдельные детали машины быстрее корродируют вблизи промышленных объектов?

1. При электролизе раствора хлорида меди (II) масса катода увеличилась на 8 г. Какой газ и сколько его по массе и объему выделилось (н. у.)?

2. При электролизе раствора нитрата серебра (I) выделилось 5,6 л газа. Сколько граммов металла отложилось на катоде?

3. При электролизе раствора хлорида калия образовалось 112 кг гидроксида калия. Какие газы и сколько по объему выделилось (н. у.)?

4. В раствор, содержащий 16 г сульфата меди (II), поместили 4,8 г железных опилок. Какие вещества и сколько их было после реакции?

5. Железную пластинку массой 5 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди (II). Затем пластинку из раствора вынули, высушили и взвесили. Чему равна ее масса?

6. Для получения 500 г припоя, состоящего из 0,34 массовых долей, или 34%, Sn и 0,66 массовых долей, или 66%, Pb, восстанавливали оксиды свинца (II) и олова (IV). Сколько потребовалось этих оксидов, если содержащиеся в них металлы удалось восстановить полностью?

Лабораторные опыты

Взаимодействие солей с металлами. В одну пробирку влейте 2—3 мл раствора нитрата серебра, во вторую — 2—3 мл раствора сульфата меди (II), а в третью — столько же раствора нитрата свинца (II). В первую пробирку положите тонкую медную проволоку, во вторую — стружки железа, в третью — медные стружки.

Через 5—10 мин в первой пробирке медная проволока покрывается слоем серебра, во второй — стружки железа покрываются красным налетом, а в третьей — появляются кристаллы с синеватым металлическим блеском.

Задание. Какие вещества образуются в каждой пробирке? Какая закономерность проявляется при этих процессах? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Ускорение химической реакции при соприкосновении двух разных металлов.

1. Влейте в пробирку 2—3 мл разбавленной серной кислоты и положите кусочек цинка, который ранее не обрабатывался кислотой. Вначале реакция протекает довольно энергично. Затем скорость реакции постепенно замедляется. 2. Коснитесь кусочка цинка медной проволокой, как это показано на рисунке 120. Реакция снова ускорится.

Задание. Почему водород выделяется быстрее, когда к кусочку цинка в растворе серной кислоты прикасаются медной проволокой? Какие выводы можно сделать из этого опыта о защите металлов от коррозии?

Глава XIV

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Повторите из VI главы § 3 и 4.

§ 1. Положение щелочных металлов в периодической системе и строение их атомов

Щелочные металлы находятся в главной подгруппе I группы периодической системы Д. И. Менделеева. Практически наиболее важные из них — натрий Na и калий K. Схемы строения их атомов даны в таблице 64.

Таблица 64. Схемы строения атомов натрия и калия

Химический знак	Размещение электронов по энергетическим уровням	Электронная формула	Размещение электронов по орбиталям
Na	$_{11}\text{Na } 2e, 8e, 1e$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$_{11}\text{Na} \begin{array}{cccc} 1s^2 & 2s^2 & 2p^6 & 3s^1 \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} \end{array}$
K	$_{19}\text{K } 2e, 8e, 8e, 1e$	$\dots 3s^2 3p^6 3d^0 4s^1$	$_{19}\text{K} \dots \begin{array}{cccc} 3s^2 & 3p^6 & 3d^0 & 4s^1 \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{}\boxed{}\boxed{} & \boxed{\uparrow} \end{array}$

Строение атомов остальных щелочных металлов аналогично. Отличаются они лишь значением атомного радиуса. Среди щелочных металлов наименьший атомный радиус имеет литий Li. Его наружный s-электрон находится на втором энергетическом уровне. Наибольший атомный радиус у франция Fr. Его наружный s-электрон находится на седьмом энергетическом уровне.

При химических реакциях атомы щелочных металлов отдают наружный s-электрон и во всех соединениях проявляют степень окисления +I. Активность отдачи валентного электрона увеличивается от лития к францию. Как правило, в такой же последовательности возрастает их химическая активность.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 100), решите задачу 1 (с. 100).

§ 2. Нахождение щелочных металлов в природе, их получение, свойства и применение

Нахождение в природе. Из соединений щелочных металлов широко распространены в природе лишь соединения натрия и калия (табл. 65).

Соединения других щелочных металлов встречаются редко. Франций получен искусственно при ядерных реакциях.

Получение. Натрий и калий получают путем электролиза расплавленных хлоридов или гидроксидов (с. 83—84).

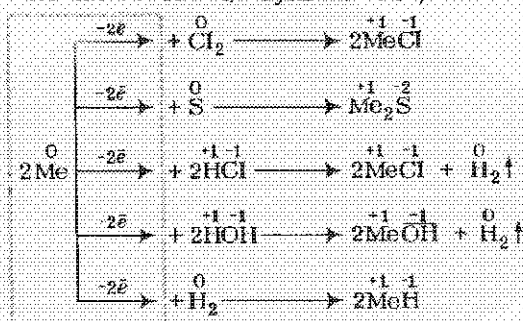
Физические свойства. Все щелочные металлы серебристо-белого цвета с незначительными оттенками, легкие, мягкие и легко-

Таблица 65. Важнейшие природные соединения натрия и калия

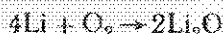
Название минералов	Химическая формула	Важнейшие месторождения
Хлорид натрия	NaCl	Соляные озера Эльтон и Баскунчак, Соликамск, Артемовск, Илецк и другие месторождения каменной соли
Сульфат натрия (мирабилит)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Залив Кара-Богаз-Гол
Сильвинит	NaCl · KCl	Соликамск, Солнгорск и др. (с. 275).
Карналит	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

плавкие. Их твердость и температура плавления закономерно снижаются от лития к цезию.

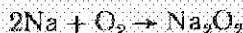
Химические свойства. Щелочные металлы являются очень сильными восстановителями. Они энергично реагируют со всеми неметаллами, включая водород. Рассмотрим схемы этих реакций (щелочной металл обозначен буквами Me):



В реакциях с кислородом при горении только литий образует оксид:



Остальные щелочные металлы образуют пероксиды, например¹:



пероксид
натрия

Для распознавания соединений натрия и калия можно использовать таблицу 39 (с. 12).

Учитывая активность щелочных металлов, их хранят под слоем керосина, с которым они не реагируют.

Применение. Натрий используется в качестве катализатора при синтезе некоторых органических веществ (получение синтетического каучука).

Щелочные металлы, особенно цезий, способны превращаться в положительные ионы даже под действием света. Это свойство

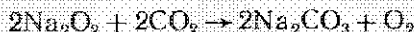
¹ Пероксиды являются солями пероксида водорода H_2O_2 . Степень окисления кислорода в пероксидах равна -1 ($\text{Na}^+ \text{O}^- \text{O}^- \text{Na}^+$).

используется в фотоэлементах — приборах, превращающих энергию света в электрическую, и для конструирования автоматически действующих аппаратов. В этих аппаратах имеются разомкнутая батарея элементов и специальное устройство с металлическим цезием. При освещении с поверхности цезия отрываются электроны, цепь замыкается и аппарат автоматически начинает действовать.

Ответьте на вопросы 3—7 (с. 100) и решите задачи 2 и 3 (с. 100).

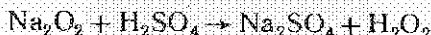
§ 3. Важнейшие соединения щелочных металлов, получаемые в промышленности

Оксиды и пероксиды. Общая формула оксидов и пероксидов R_2O и R_2O_2 . Практическое значение имеет пероксид натрия Na_2O_2 . Его получают при сжигании металлического натрия. Пероксид натрия поглощает оксид углерода (IV):



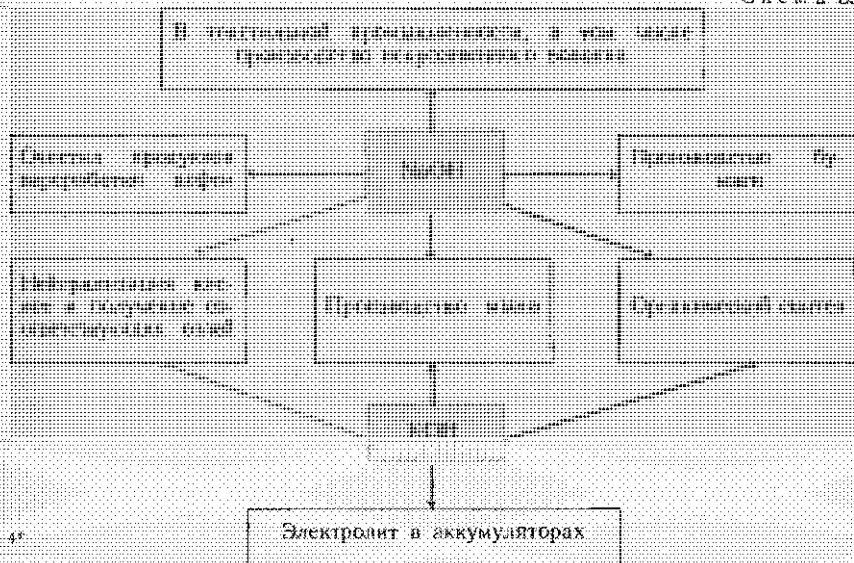
Это свойство используется в подводных лодках и в других установках, где требуется регенерировать воздух.

Если на пероксид натрия действовать холодной серной кислотой, то образуется пероксид водорода:



Гидроксиды. Общая формула гидроксидов RON . Получаются они в результате электролиза водных растворов соответствующих хлоридов (с. 84). Это белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, типичные щелочи, химические свойства которых рассмотрены в I части (с. 74). Особенно большое практическое значение имеют гидроксиды натрия и калия (схема 39).

Схема 39



2. Ответьте на вопросы, выполните упражнения 8—11 и решите задачу 4.

1. Начертите схему строения атома рубидия Rb. Укажите сходство и отличие этого элемента: а) от натрия; б) от цезия.

2. Почему все щелочные металлы являются сильными восстановителями?

3. Какие окислительно-восстановительные реакции протекают при получении металлического калия: а) электролизом расплавленного хлорида калия; б) электролизом расплавленного гидроксида калия? Почему для этой цели нельзя подвергать электролизу водные растворы этих веществ?

4. Какие из элементов являются более сильными восстановителями — щелочные металлы или водород? Составьте уравнение реакции, подтверждающей ответ.

5. Почему в фотоэлементах используется преимущественно цезий, а не литий?

6. Что общего и чем отличаются взаимодействия щелочных металлов с водой и кислотами? Составьте уравнения соответствующих реакций и покажите переход электронов.

7. Объясните процессы, в результате которых из хлорида натрия получают: а) металлический натрий; б) гидроксид натрия; в) карбонат натрия. Составьте соответствующие схемы электролиза и уравнения реакций.

8. На основании каких свойств можно сделать вывод, что пероксиды — соли пероксида водорода?

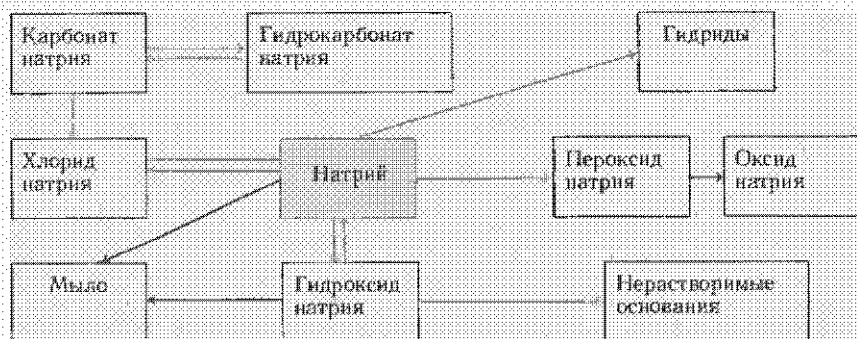
9. Какой из гидроксидов щелочных металлов является наиболее слабым, а какой — наиболее сильным электролитом? Почему?

10. Составьте конспект ответа, характеризующего вещества, формулы которых приведены: Na, NaOH, KOH, NaCl, KCl (I, с. 43).

11. Приведите уравнения реакций согласно схеме 40.

▲ Генетическая связь между натрием и его важнейшими соединениями показана на схеме 40.

Схема 40



1. Сколько граммов раствора, содержащего 0,1 массовых долей, или 10%, гидроксида натрия, потребуется для нейтрализации 196 г раствора, содержащего 0,1 массовых долей, или 10%, серной кислоты?

2. При электролизе 250 г раствора, содержащего 0,3 массовых долей, или 30%, хлорида натрия, выделилось 10 л водорода (н. у.). Сколько массовых долей, или процентов, хлорида натрия разложилось и сколько граммов гидроксида натрия образовалось?

3. Какая соль и сколько ее получится, если через 100 мл раствора, содержащего 0,32 массовых долей, или 32%, гидроксида калия ($\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$), пропустили весь оксид углерода (IV), который образуется при сжигании 18 л метана (н. у.)?

4. В каких массовых отношениях необходимо смешать гидроксид натрия и воду, чтобы получить раствор, в котором на каждые 20 молекул воды приходилась бы одна молекула гидроксида натрия?

Лабораторные опыты

Окрашивание пламени соединениями натрия и калия. 1. При помощи очищенной (путем промывания в соляной кислоте и прокаливании) никелиновой (вихровой) проволоочки или куска прокаленного графита внесите в пламя газовой горелки несколько кристалликов химически чистого хлорида натрия. Чтобы определить цвет пламени, нужно смотреть через синее (кобальтовое) стекло. Пламя окрашивается в желтый цвет.

2. Внесите в пламя несколько кристалликов химически чистого хлорида калия и наблюдайте окраску пламени через синее стекло. Пламя становится фиолетовым.

Задание. Как можно отличить соли натрия и калия от других солей?

Глава XV МАГНИЙ И КАЛЬЦИЙ

§ 1. Положение магния и кальция в периодической системе и строение их атомов

Магний и кальций в периодической системе находятся в главной подгруппе II группы. Схемы строения их атомов даны в таблице 66.

Таблица 66. Схемы строения атомов магния и кальция

Химический знак	Размещение электронов по энергетическим уровням	Электронная формула	Размещение электронов по орбиталям
Mg	${}_{12}\text{Mg } 2e, 8e, 2e$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$ \begin{array}{cccc} 1s^2 & 2s^2 & 2p^6 & 3s^2 \\ +12 \text{ Mg } & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array} $
Ca	${}_{20}\text{Ca } 2e, 8e, 8e, 2e$	$... 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$	$ \begin{array}{ccccccc} & 3s^2 & 3p^6 & & 3d^0 & & 4s^2 \\ +20 \text{ Ca } & \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow} & \boxed{} \boxed{} \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array} $

Как видно из схемы, последние электроны (у Mg — двенадцатый, у Ca — двадцатый) помещаются на s-орбиталях. У них на наружном энергетическом уровне имеются два электрона. Этим и объясняется, что магний и кальций во всех соединениях проявляют степень окисления +2.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 108).

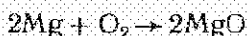
§ 2. Магний и его соединения

Нахождение в природе. Магний широко распространен в природе. В земной коре его содержится 0,0235 массовых долей, или 2,35%. Из-за большой химической активности магний в природе встречается только в виде соединений. К ним относится минерал магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Магний входит в состав хлорофилла и принимает участие в процессах фотосинтеза.

Получение. Магний в основном получают путем электролиза расплавленного хлорида магния или карналлита.

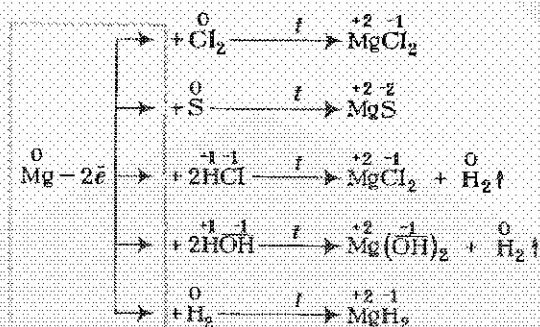
Физические свойства. Магний — серебристо-белый, легкий металл ($\rho = 1,74 \text{ г/см}^3$). Его температура плавления 651°C .

Химические свойства. На воздухе при обычной температуре магний мало изменяется, ибо на его поверхности образуется плотная оксидная пленка, защищающая от дальнейшего окисления. При нагревании оксидная пленка разрушается и магний сгорает ярким пламенем, образуя оксид магния MgO :



Этой реакцией пользуются в пиротехнике.

Магний энергично реагирует со многими неметаллами и сложными веществами:



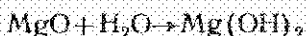
Применение. При сплавлении магния с другими металлами получают сплавы, легкие, твердые и устойчивые по отношению к воздуху и воде. Один из таких сплавов — электрон, содержащий 0,9 массовых долей, или 90%, магния и 0,1 массовых долей, или 10%, алюминия, цинка и марганца. Из-за легкости и значительной твердости его широко применяют для изготовления обшивки современных самолетов.

Важнейшие соединения магния. Оксид магния MgO обычно получают при прокаливании природного магнезита MgCO_3 :

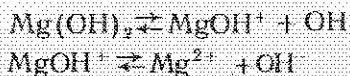


Оксид магния — белый, рыхлый порошок. Он известен и под названием жженой магнезии.

Оксид магния, у которого высокая температура плавления (около 3000°C), применяют для производства огнеупорных кирпичей, труб и тиглей. В незначительном количестве оксид магния реагирует с водой:



Образовавшийся гидроксид частично диссоциирует на ионы:



Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ является малорастворимым основанием. Его получают при действии на растворимые соли магния растворами щелочей.

Карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ используется не только для получения магния, но и в качестве минерального удобрения. Кристаллогидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ применяется в медицине и в ветеринарии.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 3—6 (с. 108—109). Решите задачи 1 и 2 (с. 110).

§ 3. Кальций в природе, его получение, свойства и применение

Нахождение в природе. Кальций обладает большой химической активностью, поэтому встречается в природе только в виде соединений (табл. 67).

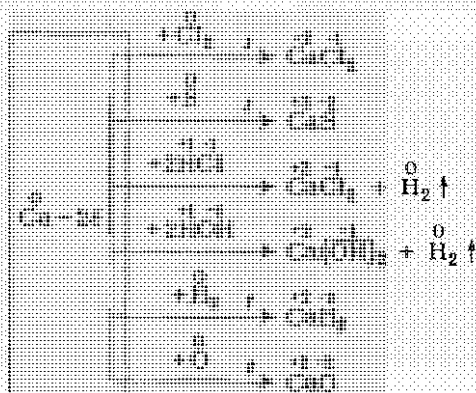
Таблица 67. Важнейшие природные соединения кальция

Название минерала	Химическая формула (основной составной части)	Важнейшие месторождения
Известняк, мрамор, мел	$CaCO_3$	Широко распространен
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Широко распространен
Фосфорит и апатит	$Ca_3(PO_4)_2$	Апатиты — в Хибинах, фосфориты — в бассейне Каратау
Доломит	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	Широко распространен

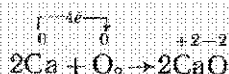
Получение. Кальций получают путем электролиза его расплавленного хлорида.

Физические свойства. Кальций — металл серебристо-белого цвета, очень легкий ($\rho = 1,55 \text{ г/см}^3$), как и щелочные металлы, но несравненно тверже их и имеет гораздо более высокую температуру плавления (851°C).

Химические свойства. Подобно щелочным металлам, кальций является сильным восстановителем:



В схеме показан атомный кислород. С молекулярным кислородом реакция протекает так:



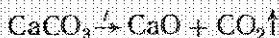
Соединения кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет. Как и щелочные металлы, металлический кальций обычно сохраняют под слоем керосина.

Применение. Благодаря большой химической активности металлический кальций применяют для восстановления некоторых тугоплавких металлов (титан, цирконий и др.) из их оксидов. Кальций используется также в производстве стали и чугуна, для очистки последних от кислорода, серы и фосфора, для получения некоторых сплавов, в частности свинцово-кальциевых, необходимых для изготовления подшипников.

Ответьте на вопросы 7—11 (с. 109). Решите задачи 3 и 4 (с. 110).

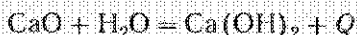
§ 4. Важнейшие соединения кальция, получаемые в промышленности

Оксид кальция получают в промышленности обжигом известняка:



Оксид кальция — тугоплавкое вещество белого цвета (плавится при 2570°C). Химические свойства его такие же, как у других основных оксидов активных металлов (I, с. 83).

Реакция оксида кальция с водой протекает с выделением большого количества теплоты:

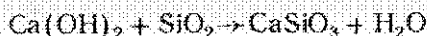
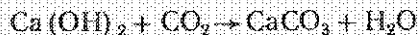


Оксид кальция является основной составной частью негашеной извести, а гидроксид кальция — гашеной извести (см. рис. 44, I, 74). Поэтому реакция оксида кальция с водой называется гашением извести.

Оксид кальция применяется в основном для получения гашеной извести.

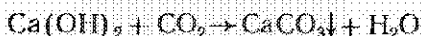
Гидроксид кальция Ca(OH)_2 имеет большое практическое значение. Он применяется в виде гашеной извести, известкового молока и известковой воды.

Гашеная известь — тонкий рыхлый порошок, обычно серого цвета (составная его часть — Ca(OH)_2), немного растворим в воде (1,56 г в 1 л воды при 20°C). Тестообразную смесь гашеной извести с цементом, водой и песком применяют в строительстве. Постепенно смесь твердеет:

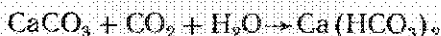


Известковое молоко — извесь (суспензия), похожая на молоко. Она образуется при смешивании избытка гашеной извести с водой. Применяется известковое молоко для получения хлорной извести, при производстве сахара, для приготовления смесей, необходимых в борьбе с болезнями растений, для побелки стволов деревьев.

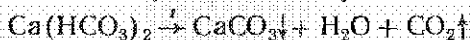
Известковая вода — прозрачный раствор гидроксида кальция, получаемый при фильтровании известкового молока. Используют ее в лаборатории для обнаружения оксида углерода (IV):



При длительном пропускании оксида углерода (IV) раствор становится прозрачным:

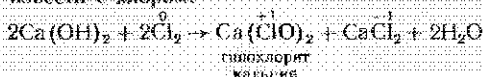


Если полученный прозрачный раствор гидрокарбоната кальция нагревают, то снова происходит помутнение:



Подобные процессы протекают также и в природе. Если вода содержит растворенный оксид углерода (IV) и соприкасается с известняком, то некоторая часть карбоната кальция превращается в растворимый гидрокарбонат кальция. На поверхности раствор согревается, и из него вновь выпадает карбонат кальция.

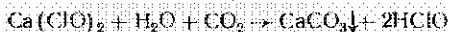
■ Большое практическое значение имеет *хлорная известь*. Она получается при реакции гашеной извести с хлором:



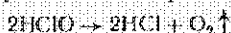
При этой реакции образуется также *неполный гипохлорит* кальция

$\overset{-1}{\text{Cl}}$
 $\text{Ca} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \searrow \\ \text{O} - \text{Cl} \end{array} \overset{+1}{\text{Cl}}$ (хлорид-гипохлорит кальция). Главной активной составной частью хлорной извести является гипохлорит кальция.

Гипохлориты подвергаются гидролизу. При этом выделяется *хлорноватистая кислота*. Хлорноватистую кислоту из ее соли может вытеснить даже угольная кислота:



Образующаяся кислота непрочная и легко разлагается:



Это свойство хлорной извести широко используется для отбеливания, дезинфекции и дезазации.

Гипс. Различают следующие виды гипса: природный — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, жженный — $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, безводный — CaSO_4 .

Жженный (полуводный) гипс, или алебастр, $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получают при нагревании природного гипса до 150—180°C:

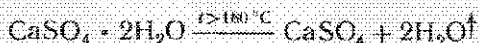


Если смешать порошок алебастра с водой, то образуется полужидкая пластическая масса, которая быстро твердеет. Процесс затвердевания объясняется присоединением воды:



Свойство жженого гипса затвердевать используется на практике. Так, например, алебастр в смеси с известью, песком и водой используется в качестве штукатурки. Чистый алебастр применяется для изготовления художественных изделий и в медицине для накладывания гипсовых повязок.

Если природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревать при более высокой температуре, то выделяется вся вода:



Образовавшийся безводный гипс CaSO_4 уже не способен присоединить воду, и поэтому его называли мертвым гипсом.

Ответьте на вопросы 12—16 (с. 109). Решите задачу 5 (с. 110).

§ 5. Жесткость воды и способы ее устранения

Всем известно, что в дождевой воде мыло хорошо пенится (мягкая вода), а в ключевой — обычно плохо (жесткая вода). Анализ жесткой воды показывает, что в ней содержатся значительные количества растворимых солей кальция и магния. Эти соли образуют с мылом нерастворимые соединения, которые всплывают на поверхность. Такая вода непригодна для охлаждения двигателей внутреннего сгорания и питания паровых котлов, так как при нагревании жесткой воды на стенках охлаждающих систем образуется накипь (рис. 124). Накипь плохо проводит теплоту, вызывает перегрев моторов, паровых котлов и ускоряет их изнашивание.

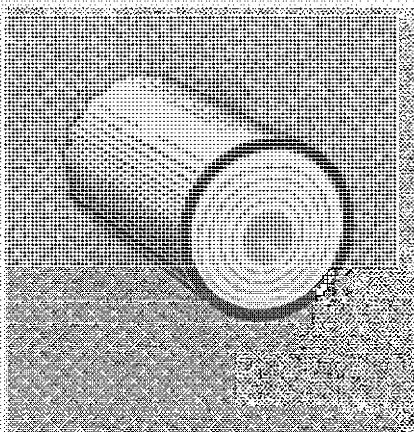
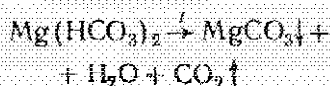
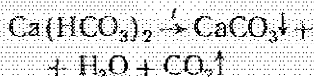


Рис. 124. Накипь на стенках трубопровода центрального отопления.

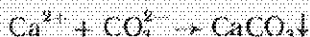
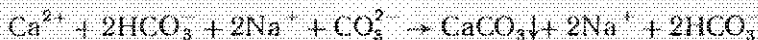
Какие же бывают виды жесткости?

Карбонатная, или временная, жесткость обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. Ее можно устранить следующими способами:

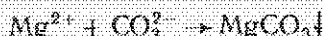
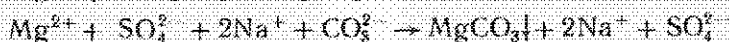
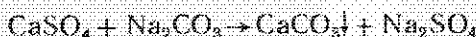
1) кипячением:



2) действием известкового молока или соды:



Некарбонатная, или постоянная, жесткость обусловлена присутствием сульфатов и хлоридов кальция и магния. Ее устраняют действием соды:



Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости составляет общую жесткость воды.

Для полного устранения жесткости воду иногда перегоняют.

Ответьте на вопросы 17 и 18 (с. 110). Решите задачу 6 (с. 110).

§ 6. Характеристика элементов главной подгруппы II группы

Повторите из главы VI § 4.

Общая характеристика свойств элементов главной подгруппы II группы дана в таблице 68.

Таблица 68. Свойства элементов главной подгруппы II группы и характеристика их соединений

Название и химический знак элемента	Взаимодействие элементов			Характеристика оксидов и гидроксидов
	с кислотами	с щелочами	с водой	
Бериллий	$\text{Be} + 2\text{HCl} \xrightarrow{\quad} \text{BeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	$\text{Be} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2\uparrow$ бериллат натрия	При обыкновенной температуре не реагирует	Амфотерны: $\text{BeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BeO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\quad} \text{Na}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ BeO с водой не реагирует. Be(OH) ₂ в воде практически нерастворим
Магний Mg	С кислотами реагирует более энергично, чем Be	Не реагирует	С холодной водой реагирует слабо	Обладают только основными свойствами. MgO с водой реагирует слабо. Растворимость Mg(OH) ₂ весьма незначительна

Название и химический знак элемента	Взаимодействие элементов			Характеристика оксидов и гидроксидов
	с кислотами	со щелочами	с водой	
Кальций Ca	С кислотами реагирует энергичнее, чем Mg	Не реагирует	Реагирует при обычной температуре: $\text{Ca} + 2\text{HON} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	Обладают только основными свойствами. CaO с водой реагирует энергично. Растворимость Ca(OH)_2 мала, но больше, чем Mg(OH)_2
Стронций Sr	С кислотами реагирует более энергично, чем Ca	Не реагирует	Реагирует энергичнее, чем Ca	Обладают только основными свойствами. SrO с водой реагирует энергичнее CaO. Растворимость Sr(OH)_2 больше, чем Ca(OH)_2
Барий Ba	Реагирует с кислотами энергичнее, чем Sr	Не реагирует	Реагирует энергичнее, чем Sr	Обладают только основными свойствами. BaO с водой реагирует энергичнее SrO. Растворимость Ba(OH)_2 больше, чем Sr(OH)_2

Как видно по данным таблицы, с кальцием весьма сходны элементы стронций Sr и барий Ba. Оксиды этих трех элементов по их тугоплавкости сходны с оксидами тяжелых металлов, которые прежде называли *землями*. Они бурно реагируют с водой с образованием сильных щелочей. Отсюда произошло их название щелочноземельные металлы.

Элементы магний (с. 102) и особенно бериллий по свойствам значительно отличаются от щелочноземельных металлов. Бериллий, подобно цинку и алюминию, обладает двойственной природой, т. е. реагирует как с кислотами, так и со щелочами.

Способность взаимодействовать с кислотами и водой постепенно усиливается в направлении от бериллия к барию. В такой же последовательности меняется энергичность протекания реакций их оксидов с водой и растворимость гидроксидов. Самым активным металлом этой главной подгруппы является радий Ra.

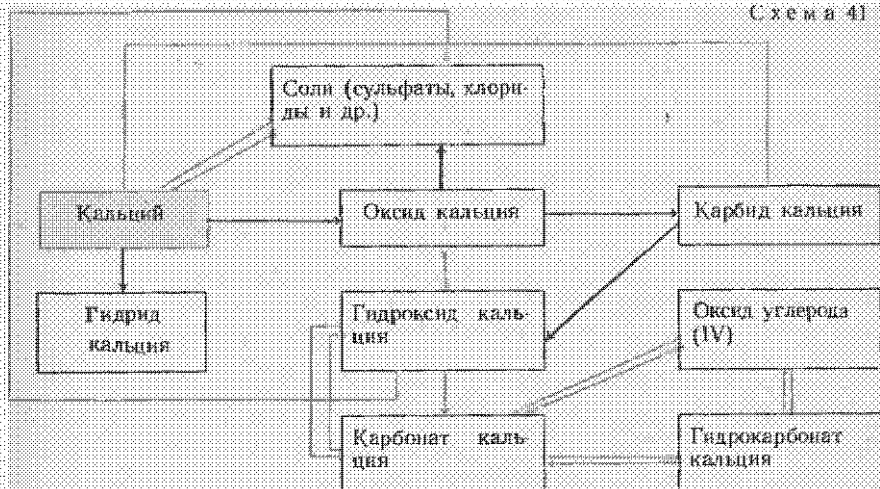
▲ Генетическая связь между кальцием и его важнейшими соединениями показана на схеме 41 (с. 109).

? Ответьте на вопросы 19–22 (с. 110).

1. На основе периодической системы и теории строения атомов поясните, какие свойства магния и кальция являются общими и по каким свойствам они отличаются. Почему?

2. В периодической системе кальций находится рядом с калием, однако его химические свойства более близки к свойствам натрия, который находится в другом периоде. Поясните почему.

3. В природе встречается карбонат магния. Как из него можно получить металлический магний? Составьте уравнения соответствующих реакций.



4. Приведите уравнения реакций, характеризующих химические свойства магния. Поясните их сущность с точки зрения электронной теории.

5. Магний и бериллий находятся в одной группе периодической системы. Почему магний реагирует только с кислотами, а бериллий реагирует также и со щелочами? Составьте уравнения соответствующих реакций.

6. Поясните, для каких целей используются магний и его соединения.

7. Какие минералы, содержащие кальций, вам известны и как они используются?

8. Как отличить один от другого следующие природные минералы: известняк, гипс и фосфорит? Составьте уравнения соответствующих реакций.

9. Как из карбоната кальция можно получить металлический кальций? Составьте уравнения соответствующих реакций.

10. Металлический кальций тверже лития, но мягче бериллия. Как это можно объяснить, основываясь на учении о строении металлических решеток?

11. Под воздействием окружающей среды металлический кальций превращается в карбонат кальция. Составьте уравнения соответствующих реакций.

12. Какие превращения происходят с гашеной известью при использовании ее в строительстве? Напишите соответствующие уравнения.

13. Начертите в своих тетрадях следующую таблицу и заполните ее уравнениями соответствующих реакций.

Реактивы	Химические свойства	
	CaO	Ca(OH) ₂
CO ₂ N ₂ O ₅ HCl H ₃ PO ₄		

14. Как приготовить известковую воду из оксида кальция? Почему рекомендуется пользоваться только свежеприготовленной известковой водой? Ответ поясните уравнениями реакций.

15. Как объяснить, что смесь алебаstra с водой иногда плохо твердеет?

16. Карбонат кальция в воде практически нерастворим. Однако известняки вымываются водой и иногда уносятся на большие расстояния. Чем это можно объяснить? Составьте уравнения соответствующих реакций.

17. Почему жесткую воду нельзя употреблять в паровых котлах? Ответ подтвердите уравнением реакции.

18. Каковы основные способы устранения жесткости воды? Напишите уравнения соответствующих реакций.

19. На основе учения о строении атомов поясните, чем объясняется резкое отличие химических свойств бериллия: а) от магния; б) от лития.

20. Охарактеризуйте отношение элементов главной подгруппы II группы к кислотам, щелочам и к воде. Какая закономерность наблюдается в изменении химических свойств этих элементов? Почему?

21. Составьте комплект ответа, характеризующего свойства веществ, формулы которых приведены: Ca , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (см. I, с. 43).

22. Составьте уравнения реакций согласно схеме 41.

1. Сколько граммов раствора соляной кислоты, содержащей 0,1 массовых долей, или 10%, хлороводорода, потребуется для реакции с 3,68 г доломита?

2. Вычислите в массовых долях и в процентах содержание магния и оксида магния в доломите.

3. При прокаливании 50 кг чистого карбоната кальция его масса уменьшилась на 4,4 кг. Сколько процентов карбоната кальция разложилось?

4. 8 г металла со степенью окисления +2 прореагировали с водой, и выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Определите относительную атомную массу металла и назовите его.

5. Из 20 т известняка, содержащего 0,04 массовых долей, или 4%, примесей, получили 12 т гидроксида кальция. Сколько массовых долей, или процентов, это составляет по сравнению с теоретическим выходом?

6. Жесткая вода содержит 100 мг/л гидрокарбоната кальция и 30 мг/л сульфата кальция. Сколько карбоната натрия потребуется для умягчения 1 м³ такой воды?

Лабораторные опыты

Горение кальция. В середину небольшой кучки стружек кальция поместите магниевую ленту и зажгите ее. Кальций горит светлым красноватым пламенем.

Взаимодействие кальция с водой. 1. Небольшой кусочек кальция поместите в пробирку с 2—3 мл воды. Кальций реагирует с водой, выделяется газ, а раствор немного мутнеет.

2. К пробирке поднесите зажженную спичку. Газ сгорает тихо, почти незаметным пламенем или со свистом.

3. К полученному раствору добавьте немного раствора фенолфталеина. Появляется малиновая окраска.

Задание. Какие вещества образуются: а) при сгорании кальция; б) при взаимодействии кальция с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Гидратация оксида кальция. 1. В фарфоровую чашку поместите 2—3 г оксида кальция и облейте его водой. Наблюдается столь сильное разогревание, что часть воды превращается в пар, а куски оксида кальция рассыпаются и превращаются в сухой рыхлый порошок.

2. Затем в чашку всыпьте побольше воды, смесь перемешайте, а затем профильтруйте. До полученного прозрачного раствора дотроньтесь пальцами — он мыльный. Добавьте к нему несколько капель раствора фенолфталеина. Появляется малиновая окраска.

Задание. Какое вещество образуется при взаимодействии оксида кальция с водой? Какие опыты это подтверждают? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Превращение карбоната кальция в гидрокарбонат кальция и гидрокарбоната кальция в карбонат кальция. 1. Через 2—3 мл свежеприготовленного раствора известковой воды пропустите оксид углерода (IV). Раствор постепенно мутнеет.

2. Продолжайте пропускать оксид углерода (IV) через раствор. Взвесь постепенно растворяется.

3. Пробирку с прозрачным раствором прокипятите. Образуется осадок.

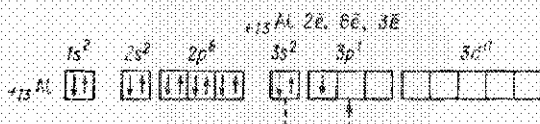
Задание. Почему известковая вода мутнеет, если через нее пропускать оксид углерода (IV)? Почему раствор опять становится прозрачным, если продолжают пропускать оксид углерода (IV)? Объясните, почему при нагревании

этого прозрачного раствора образуется осадок. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Глава XVI АЛЮМИНИЙ

§ 1. Положение алюминия в периодической системе и строение его атома

Алюминий находится в главной подгруппе III группы. Схема расположения электронов по энергетическим уровням и орбиталям следующая:



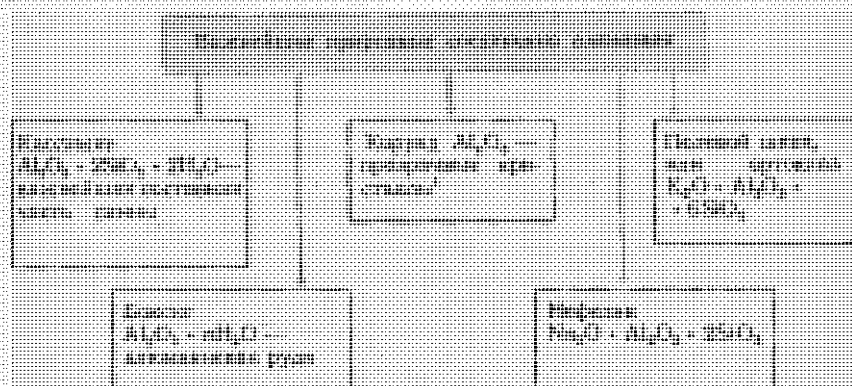
В атоме алюминия легко происходит распаривание $3s^2$ -электронов и один электрон переходит на $3p$ -орбиталь (см. схему). В результате получаются три неспаренных электрона. Этим объясняется, что алюминий проявляет степень окисления +3.

Ответьте на вопрос 1 (с. 115).

§ 2. Нахождение алюминия в природе, его получение и свойства

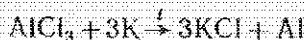
Алюминий — третий по распространенности элемент в земной коре (см. рис. 18). Он встречается только в соединениях. Важнейшие из них указаны в схеме 42.

Схема 42



¹ Окрашенные кристаллы Al_2O_3 красного цвета — рубины, синего цвета — сапфиры.

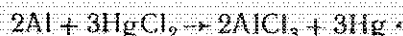
Получение. Немецкий химик Ф. Вёлер в 1821 г. получил алюминий при нагревании хлорида алюминия с щелочными металлами калием и натрием без доступа воздуха:



Для промышленного получения алюминия эти методы экономически невыгодны, поэтому был разработан метод получения алюминия из бокситов (с. 137).

Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый металл, легкий ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), плавится при 660°C . Он очень пластичен, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в листы и фольгу. По электрической проводимости алюминий уступает лишь серебру и меди (она составляет $\frac{2}{3}$ электрической проводимости меди).

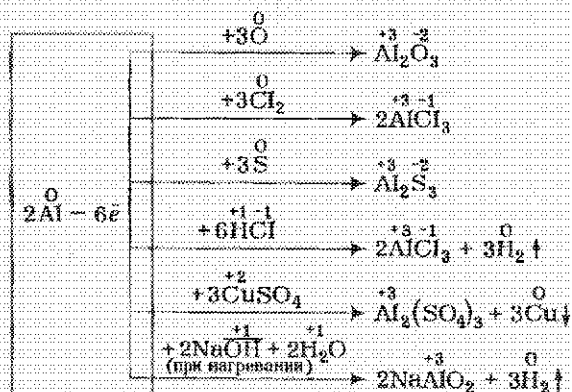
Химические свойства. В электрохимическом ряду напряжений алюминий помещен сразу за самыми активными металлами (с. 89). Однако из повседневного опыта известно, что на *алюминиевые изделия* (посуду и т. д.) *не действует ни кислород, ни вода*, даже при температуре ее кипения. Это объясняется наличием на поверхности алюминия тонкой оксидной пленки, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Если поверхность алюминия потерять солью ртути, то происходит реакция:



Выделившаяся ртуть растворяет алюминий, и образуется его сплав с ртутью — амальгама алюминия. На амальгамированной поверхности оксидная пленка удерживаться не может, поэтому алюминий реагирует с водой при обычных условиях (рис. 125):



При повышенной температуре алюминий реагирует со многими неметаллами и сложными веществами без амальгамирования:



Применение. Алюминий применяется для производства различных сплавов. Наибольшее распространение имеют дюралюмины, содержащие медь и магний, и силумины — сплавы алюминия с кремнием. Основные преимущества этих сплавов — легкость и высокая прочность. Упомянутые сплавы широко используются в авиа-, авто-, судо- и приборостроении, в ракетной технике и в строительстве. В виде чистого металла алюминий идет на изготовление электрических проводов и различной химической аппаратуры.

Алюминий используется также для алитирования, т. е. насыщения поверхностей стальных и чугунных изделий алюминием с целью защиты их от коррозии.

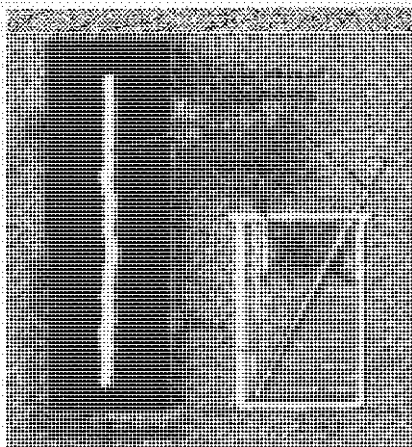


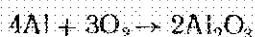
Рис. 125. Амальгамированная алюминиевая проволока:
1 — на воздухе; 2 — в воде

Ответьте на вопросы 2—6 (с. 115—116). Решите задачи 1 и 2 (с. 116).

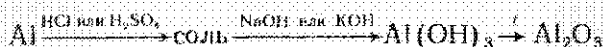
§ 3. Важнейшие соединения алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 можно получить следующими путями:

1. *Непосредственным сжиганием порошка металлического алюминия* (вдуванием порошка алюминия в пламя горелки):

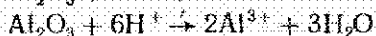
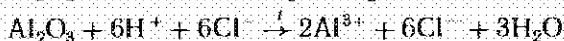
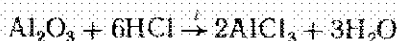


2. *За счет превращения по приведенной ниже схеме:*

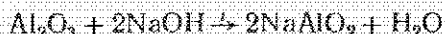


Оксид алюминия — твердое, тугоплавкое (темп. пл. $2050^\circ C$) вещество белого цвета.

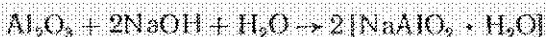
По химическим свойствам — это амфотерный оксид (I, с. 85). С кислотами реагирует с трудом, проявляет свойства основных оксидов:



Оксид алюминия реагирует со щелочами и проявляет свойства кислотных оксидов. Причем при сплавлении образуются соли метаалюминиевой кислоты $NaAlO_2$, т. е. метаалюминаты:

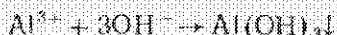
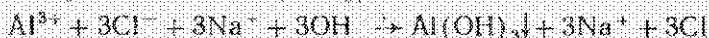


В присутствии воды реакция протекает иначе:



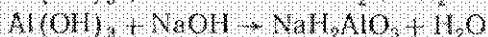
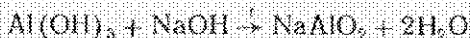
В водном растворе алюминат натрия NaAlO_2 присоединяет одну или две молекулы воды. Это можно изобразить так: а) $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или NaH_2AlO_3 , б) $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ получают при взаимодействии раствора щелочи с растворами солей алюминия (раствор щелочи нельзя брать в избытке!):



Если белую желеобразную массу гидроксида алюминия выделить из раствора и высушить, то получается белое кристаллическое вещество, практически не растворяющееся в воде.

Гидроксид алюминия (как и его оксид) обладает амфотерными свойствами. Подобно всем основаниям, гидроксид алюминия реагирует с кислотами. При сплавлении гидроксида алюминия со щелочами образуются метаалюминаты, а в водных растворах — гидраты метаалюминатов:



Соли алюминия получают в основном при взаимодействии металлического алюминия с кислотами.

По физическим свойствам — это твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Химические свойства солей алюминия аналогичны свойствам других солей (I, с. 89). Так как соли алюминия образованы слабым основанием и сильной кислотой, то они в водных растворах подвергаются гидролизу (с. 17).

Ответьте на вопросы 7—9 (с. 116). Решите задачу 3 (с. 116).

§ 4. Краткая характеристика элементов главной подгруппы III группы

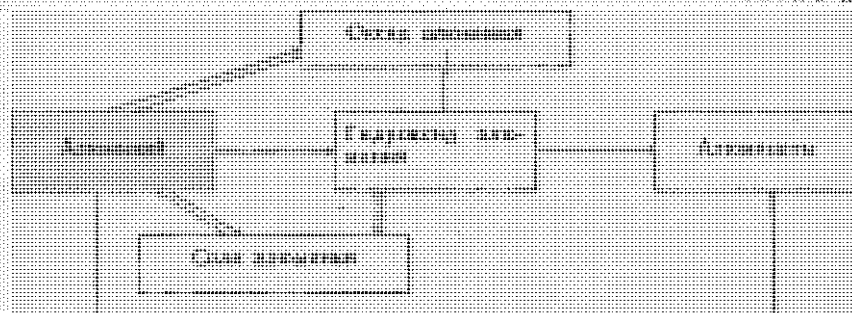
В главной подгруппе III группы находятся элементы бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. Закономерности изменения свойств элементов в группах. (I, с. 116) позволяют точно предсказать, что у бора должны преобладать неметаллические, а у таллия — металлические; можно также ожидать, что галлий и индий обладают теми и другими свойствами (табл. 69).

Таблица 69. Общий обзор свойств элементов главной подгруппы III группы

Название и химический знак	Физические свойства				Химические свойства	Высшие оксиды и их гидроксиды
	цвет	твердость	плотность (в г/см ³)	температура плавления (в °С)		
Бор В	Серовато-черные кристаллы	Близка к твердости алмаза	2,34	2300	В обычных условиях инертный неметалл. При повышенной температуре с O ₂ образует кислотный оксид	B ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ обладают слабыми кислотными свойствами
Алюминий Al	Серебристо-белый металл	Сравнительно мягкий	2,7	660	Обладает свойствами металлов и неметаллов	Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ амфотерные соединения
Галлий Ga	Серебристо-белый металл	Близка к твердости свинца	5,9	29,8	Обладает свойствами металлов и неметаллов	Ga ₂ O ₃ , Ga(OH) ₃ амфотерные соединения
Индий In	Серебристо-белый металл	Мягче свинца	7,31	154,4	Обладает свойствами металлов и неметаллов	In ₂ O ₃ , In(OH) ₃ амфотерные соединения с преобладанием основных свойств
Таллий Tl	Серебристо-белый металл	Мягче свинца	11,95	303	Обладает свойствами металлов	Tl ₂ O ₃ , Tl(OH) ₃ обладают только основными свойствами

▲ Генетическая связь между алюминием и его важнейшими соединениями показана на схеме 43.

Схема 43



? Ответьте на вопросы и выполните упражнения 10–13 (с. 116)

1. Пользуясь периодической системой и на основе теории строения атомов поясните, как изменяются свойства элементов в ряду Na → Mg → Al.

2. Почему алюминий в промышленности не получают электролизом раствора его солей?

3. Для получения алюминия в качестве восстановителя можно использовать металлический кальций. Охарактеризуйте этот процесс и составьте уравнение реакции, покажите переход электронов. Почему эту реакцию нельзя проводить в водном растворе?

4. Составьте уравнения реакций, в которых алюминий восстанавливает: а) галогены; б) железо; в) ионы водорода; г) серу; д) кислород, покажите переход электронов.

5. Составьте уравнение реакции, в которой алюминий восстанавливает ионы меди в водном растворе. Покажите переход электронов и укажите окислитель.

6. Могут ли быть окислителями: а) атомы алюминия; б) ионы алюминия? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

7. Для получения хлорида алюминия можно воспользоваться реакциями обмена, замещения и соединения. Составьте уравнения этих реакций.

8. К раствору сульфата алюминия понемногу приливали раствор щелочи (до избытка). Что наблюдали? Составьте уравнения соответствующих реакций.

9. В водные растворы хлорида натрия и хлорида алюминия опустили синие лакмусовые бумажки. Как изменился их цвет и почему?

10. Начертите схемы расположения электронов по орбиталям у атомов скандия и галлия. Почему эти элементы помещены во II группу, но в разные подгруппы?

11. Охарактеризуйте физические и химические свойства бора и галлия. Как объяснить их различие?

12. Составьте комплект ответа, характеризующего свойства веществ, формулы которых даны: Al , Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ (I, с. 43).

13. Составьте уравнения реакций согласно схеме 43

❖ 1. Сколько потребуется алюминия, чтобы при реакции с соляной кислотой получить столько водорода, сколько его выделяется при взаимодействии 1 моль натрия с водой?

2. На сплав алюминия и меди действовали избытком холодного раствора концентрированной азотной кислоты. Выделилось 2,24 л какого-то газа (н. у.). Вычислите процентный состав сплава, если его общая масса была 10 г.

3. Дано 40 г раствора, содержащего 0,05 массовых долей, или 5%, хлорида алюминия. Сколько потребуется миллилитров раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$), содержащего 0,2 массовых долей, или 20%, гидроксида натрия, чтобы хлорид алюминия полностью превратить в алюминат натрия?

Лабораторные работы

Окисление амальгамированной пластинки алюминия. При помощи ножа или напильника соскоблите поверхностный слой с алюминиевой проволоки или пластинки и передайте лаборанту для обработки ее солью ртути. Затем проследите за происходящими изменениями с амальгамированным алюминием: алюминий быстро покрывается рыхлым неокрашенным слоем.

Восстановление железа из его оксида алюминием. На керамическую плитку поместите смесь оксида железа (III) с порошкообразным алюминием (1:3). В середину кучки положите 5—8 спичечных головок и зажгите их. Происходит реакция, при которой выделяется очень большое количество теплоты. Образуется металлическое железо.

Задания. 1. Что происходит с амальгамированным алюминием на воздухе? 2. Объясните, почему алюминий способен восстановить железо из его оксида. Напишите уравнение реакции и покажите переход электронов.

Отношение алюминия к концентрированной азотной кислоте. В пробирку налейте 1 мл холодного раствора, содержащего 0,5—0,6 массовых долей, или 50—60%, азотной кислоты, и поместите в нее несколько кусочков алюминия. Изменений нет.

Взаимодействие алюминия с соляной и серной кислотами. В одну пробирку налейте 1—2 мл раствора соляной кислоты, содержащей 0,2 массовых долей, или 20%, хлороводорода, а в другую — 1—2 мл такой же концентрации серной кислоты. В обе пробирки положите по несколько кусочков алюминия. Выделяющийся газ при поджигании сгорает со свистом или медленно с почти незаметным пламенем.

Взаимодействие алюминия со щелочами. 1. В пробирку поместите несколько кусочков алюминия и прилейте 4–5 мл раствора, содержащего 0,1 массовых долей, или 10%, гидроксида натрия. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Содержимое пробирки слегка подогрейте. Выделяются пузырьки газа. 2. Закрепите пустую пробирку в штативе открытым концом вниз, соберите в нее выделяющийся газ и подожгите. Газ сгорает со свистом или медленно с почти незаметным пламенем.

Задание. Почему алюминий реагирует как с кислотами, так и со щелочами? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Получение гидроксида алюминия. 1. Налейте в пробирку 5–6 мл раствора хлорида алюминия и добавьте к нему раствор гидроксида натрия. Образуется осадок светло-серого цвета.

2. Полученный осадок отложите фильтрованием и промойте. Разделите его на две части и оставьте до следующего опыта.

Взаимодействие гидроксида алюминия с кислотами. В одну пробирку с полученным осадком гидроксида алюминия прилейте немного соляной кислоты. Осадок растворится.

Взаимодействие гидроксида алюминия со щелочами. В другую пробирку с осадком гидроксида алюминия прилейте немного раствора гидроксида натрия. Осадок растворяется.

Задания. 1. Какое вещество образуется при взаимодействии солей алюминия со щелочами? 2. Какие вещества образуются, если на полученный осадок подействовать: а) соляной кислотой; б) раствором гидроксида натрия? 3. Как называются вещества, которые реагируют с кислотами и со щелочами? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Испытание растворов солей алюминия индикаторами. В растворы солей хлорида и сульфата алюминия опустите синие лакмусовые бумажки. Индикаторные бумажки краснеют.

Задание. Почему синие лакмусовые бумажки краснеют? Поясните это явление уравнениями реакций.

Глава XVII

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ХРОМ

§ 1. Особенности строения атомов металлов побочных подгрупп

В отличие от атомов металлов главных подгрупп, в атомах металлов побочных подгрупп очередные электроны помещаются не на наружном, а на предпоследнем энергетическом уровне, на котором число электронов пополняется от 8 до 18 (I, с. 112). Так, например, у первого элемента побочных подгрупп скандия Sc (№ 21) очередной двадцать первый электрон помещается на предпоследний энергетический уровень:



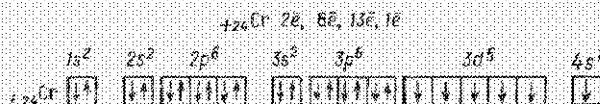
У последующих элементов за скандием на предпоследнем энергетическом уровне происходит последовательное увеличение числа электронов от 9 до 18, а на последнем уровне (за исключением Cr и Cu) сохраняются по два электрона. У последнего

элемента побочных подгрупп 4-го периода — Zn электроны по энергетическим уровням распределены следующим образом:



Из металлов побочных подгрупп наибольшее значение имеет Cr.

▲ Положение хрома в периодической системе и строение его атома. Хром возглавляет побочную подгруппу VI группы. Схема расположения электронов по энергетическим уровням и орбиталям в атоме хрома следующая:



Согласно закономерностям заполнения энергетических уровней и подуровней (орбиталей) у атома хрома на четвертом энергетическом уровне (s-подуровне) должно быть два электрона. Однако один из двух электронов переходит на третий энергетический уровень на незаполненную d орбиталь. Такое явление наблюдается у атомов многих элементов и называется «провалом» электронов.

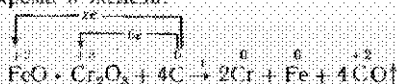
В атоме хрома имеется шесть неспаренных электронов (см. схему). Этим и объясняется, что хром может проявлять степень окисления от +1 до +6.

Наиболее важными являются соединения хрома со степенью окисления +2, +3, +6.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 121).

■ Нахождение в природе. В нашей стране наиболее распространенной хромовой рудой является хромистый железняк, или хромит железа $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. В природе встречаются также оксид хрома (III) Cr_2O_3 и некоторые другие соединения хрома.

Получение. При сильном нагревании хромистого железняка с углем происходит восстановление хрома и железа:



В результате этой реакции образуется сплав хрома с железом — феррохром. Для получения чистого хрома его восстанавливают из оксида алюминием:



Физические свойства. Хром — металл серовато-белого цвета с металлическим блеском, по внешнему виду похожий на сталь. Его плотность $7,19 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1890°C .

Характерная особенность хрома — большая твердость (с. 87). Объясняется это тем, что в металлической решетке на один сравнительно небольшой по объему ион хрома приходится шесть относительно свободных электронов. Металлическим хромом можно «резать» стекло.

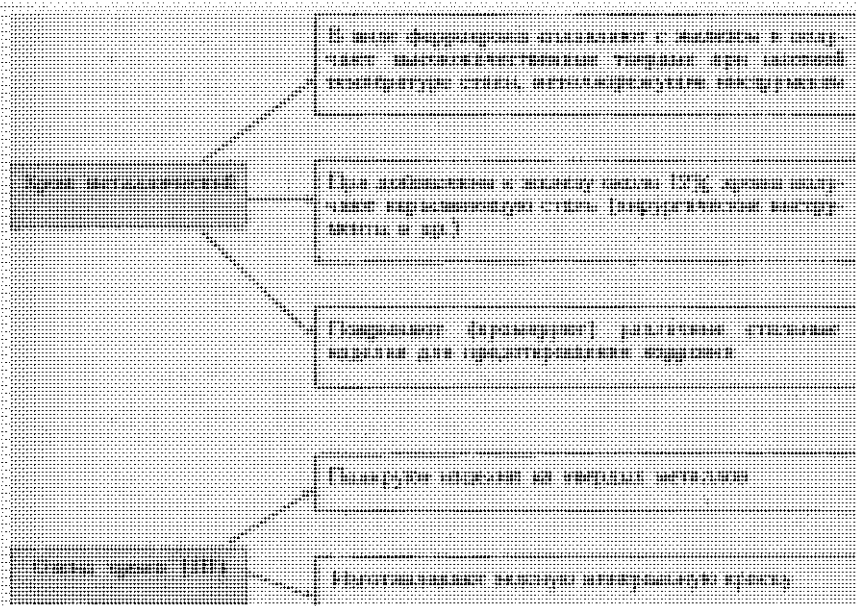
Химические свойства. Поверхность хрома покрыта очень тонкой (и поэтому прозрачной) пленкой оксида. Она химически очень устойчива, даже кислоты по объему ион хрома приходится шесть относительно свободных электронов. Металлическим хромом можно «резать» стекло. Даже во влажном воздухе он совершенно не изменяется. Разбавленные соли и серная кислота с хромом начинают реагировать только через некоторое время (после разрушения пленки):



Азотная кислота пассивирует хром (закрепляет оксидную пленку).

Применение хрома показано на схеме 44.

Ответьте на вопросы 3 и 4 (с. 122) и решите задачу 1 (с. 122).

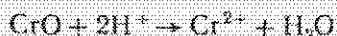
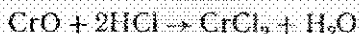


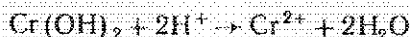
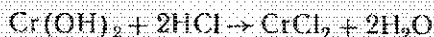
§ 2. Важнейшие соединения хрома и зависимость их свойств от степени окисления

Согласно степеням окисления у хрома три оксида: $\overset{+2}{\text{CrO}}$, $\overset{+3}{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ и $\overset{+6}{\text{CrO}_3}$. Им соответствуют гидроксиды и соли.

Оксид хрома (II) и его гидроксид обладают *основными* свойствами, оксид хрома (III) и его гидроксид — *амфотерными*, а оксид хрома (VI) и его гидроксид — *кислотными* свойствами. Это объясняется тем, что с возрастанием положительного заряда центрального атома (в данном случае атома Cr) к нему все сильнее притягиваются отрицательно заряженные атомы кислорода от гидроксогруппы и все сильнее отталкиваются положительные ионы водорода. Вот почему при взаимодействии с водой оксидов металлов с высшей степенью окисления образуются кислоты, со средней степенью окисления — амфотерные соединения, а с низшей степенью окисления — основания. Рассмотрим эту закономерность более подробно на примерах соединений хрома.

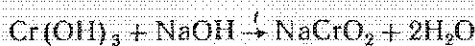
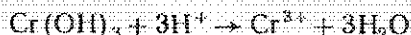
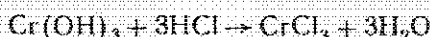
Соединения хрома со степенью окисления +2. Оксид хрома (II) и его гидроксид реагируют с кислотами, проявляя только основные свойства:





С водой оксид хрома (II) не реагирует. Его гидроксид в воде практически нерастворим. Характерно, что соединения хрома со степенью окисления +2 на воздухе быстро окисляются и превращаются в соединения хрома со степенью окисления +3.

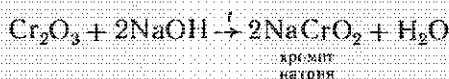
Соединения хрома со степенью окисления +3. Гидроксид хрома (III) реагирует как с кислотами, так и со щелочами:



В водном растворе образуется гидратированный хромит натрия $\text{NaCrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Иногда это вещество изображают формулой NaH_2CrO_3 .

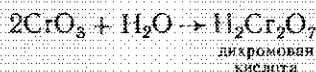
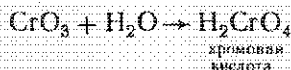
Гидроксид хрома (III) в воде практически нерастворим.

Оксид хрома (III) с водой не реагирует. С кислотами он реагирует только свежеосажденный, а со щелочами взаимодействует при нагревании:



Применение оксида хрома (III) отражено на схеме 44.

Соединения хрома со степенью окисления +6. Так как в этих соединениях хром имеет высшую степень окисления, то оксид хрома (VI) CrO_3 обладает только кислотными свойствами. При взаимодействии оксида хрома (VI) с водой образуется хромовая или дихромовая кислота:



Хромовой кислоте соответствуют соли — хроматы (хромат натрия Na_2CrO_4), а дихромовой кислоте — дихроматы (дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Общий обзор о соединениях хрома дан в таблице 70.

Ответьте на вопрос 5 и выполните упражнение 6 (с. 122). Решите задачу 2 (с. 122).

Таблица 70. Важнейшие соединения хрома

Соединения хрома (II)	Соединения хрома (III)	Соединения хрома (VI)
CrO и Cr(OH)_2 Обладают только основными свойствами CrCl_2 Cr^{2+} синего цвета	Cr_2O_3 и Cr(OH)_3 Обладают амфотерными свойствами CrCl_3 Cr^{3+} зеленого цвета (в гидратированном виде — от зеленого до фиолетового)	CrO_3 H_2CrO_4 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Обладают только кислотными свойствами K_2CrO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ желтого цвета оранжевого цвета

§ 3. Краткая характеристика элементов побочной подгруппы VI группы

В побочной подгруппе VI группы, кроме хрома, находятся еще два очень сходных между собой элемента: молибден Mo и вольфрам W.

Общий обзор свойств этих элементов дан в таблице 71.

Таблица 71. Общий обзор свойств элементов побочной подгруппы VI группы

Название и химический знак	Физические свойства			Химические свойства	Высшие оксиды и их гидроксиды
	цвет	плотность (в г/см ³)	температура плавления (в °C)		
Хром Cr	Серовато-белый с металлическим блеском	7,19	1890	Коррозионно-стойкий. На воздухе не изменяется. Реагирует с разбавленными HCl и H ₂ SO ₄ .	H ₂ CrO ₄ (хромовая кислота), CrO ₃ , H ₂ Cr ₂ O ₇ (дихромовая кислота)
Молибден Mo	Серовато-белый с металлическим блеском	10,2	2620	На воздухе не изменяется. При обычной температуре с HCl и H ₂ SO ₄ не реагирует, но взаимодействует с HNO ₃ .	MoO ₃ , H ₂ MoO ₄ (молибденовая кислота)
Вольфрам W	Серовато-белый с металлическим блеском	19,3	3410 (самый тугоплавкий металл)	На воздухе окисляется только при температуре красного каления. Не реагирует ни с какими кислотами и даже «царской водкой».	WO ₃ , H ₂ WO ₄ (вольфрамовая кислота)*

Выполните упражнение 7 (с. 122).

1. Начертите схемы расположения электронов по орбиталям у атомов серы и хрома. На основании схем поясните, какие свойства у этих элементов являются общими и какие — различными.

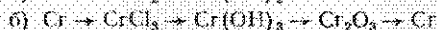
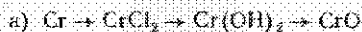
2. Начертите схемы строения атомов марганца и брома. Почему бром образует летучее соединение с водородом, а марганец нет?

3. Сравните физические и химические свойства хрома со свойствами алюминия. Основываясь на учении о строении металлических решеток, поясните, почему хром обладает особой твердостью.

4. Перечислите предметы, изготовленные из хрома и его сплавов, с которыми вы встречаетесь на производстве и в быту.

5. Составьте уравнения реакций, которые характеризуют амфотерные свойства гидроксида хрома (III).

6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



7. Составьте конспект ответа, характеризующего вещества, формулы которых даны: Cr , $CrCl_3$, $Cr(OH)_3$, Cr_2O_3 (I, с. 43).

8. 1. Сколько тонн сплава хрома с железом можно получить при восстановлении 80 т хромистого железняка, содержащего 0,18 массовых долей, или 18% примесей?

2. В состав соединения входят: Cr — 0,26517 массовых долей, или 26,517%, S — 0,24525 массовых долей, или 24,525%, O — 0,48958 массовых долей, или 48,958%. Определите химическую формулу данного вещества и назовите его.

Лабораторные опыты

Получение гидроксида хрома (III) и взаимодействие его с кислотой и щелочью. 1. В две чистые пробирки налейте по 1–2 мл раствора сульфата хрома (III) и понемногу приливайте раствор гидроксида натрия. Образуются осадок зеленого цвета.

2. В одну пробирку налейте избыток гидроксида натрия, а в другую прилейте соляную кислоту. В обеих пробирках осадок растворяется и образуются прозрачные растворы зеленого цвета.

Задания. 1. О появлении какого вещества свидетельствует осадок зеленого цвета? 2. Почему этот осадок реагирует как с кислотами, так и со щелочами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Глава XVIII

ЖЕЛЕЗО

§ 1. Положение железа в периодической системе и строение его атома

Железо находится в побочной подгруппе VIII группы. Схема расположения электронов по энергетическим уровням и орбиталям в атоме железа следующая:



Один из $4s^2$ -электронов легко переходит на $4p$ -орбиталь. В результате этого атом железа в возбужденном состоянии имеет шесть неспаренных электронов и соответственно проявляет максимальную степень окисления +6. Такую степень окисления железо имеет в соединениях, называемых ферратами, например K_2FeO_4 (феррат калия). Однако наиболее практически важными являются соединения железа со степенью окисления +2 и +3.

§ 2. Нахождение железа в природе, его получение и свойства

Нахождение в природе. По распространенности среди металлов железо занимает второе место после алюминия (I, с. 38). Состав, местонахождение и общая характеристика важнейших минералов железа даны в таблице 72.

Таблица 72. Важнейшие природные соединения железа

Название минерала	Химическая формула (основной составной части)	Важнейшие месторождения
Магнетит	Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) Содержит до 72% Fe	Южный Урал (Магнитогорск)
Гематит	Fe_2O_3 Содержит до 65% Fe	Курская магнитная аномалия Криворожский район (Украинская ССР)
Лимонит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Содержит до 60% Fe	Крым (керченские месторождения)
Пирит	FeS_2 Содержит примерно 47% Fe	Урал

В некоторых местах встречается минерал сидерит, основная составная часть которого — карбонат железа (II) FeCO_3 . Его тоже используют для производства чугуна и стали.

В состав вод многих минеральных источников входит гидрокарбонат железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и некоторые другие соли железа (Железноводск). Из курса биологии вам уже известно, что железо имеет большое значение в живой природе. Оно необходимо растениям в процессах синтеза хлорофилла и является важной составной частью гемоглобина крови.

Получение. Железо можно получить:

1) восстановлением железа из его оксида Fe_2O_3 водородом при нагревании;

2) восстановлением железа из его оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 алюминотермическим методом (с. 83);

3) электролизом водных растворов солей железа (II) (с. 84).

Физические свойства. Чистое железо весьма пластичный металл серебристо-белого цвета. Плотность железа $7,87 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1539°C . В отличие от многих других металлов, железо обладает магнитными свойствами.

Химические свойства. Чистое железо на воздухе устойчиво. На практике используется железо с примесями. Такое железо легко подвергается коррозии (с. 91). Химические свойства железа отражены в таблице 73.

Применение. Чистое железо способно быстро намагничиваться и размагничиваться, поэтому его применяют для изготовления сердечков трансформаторов электромоторов, электромагнитов и мембран микрофонов. Больше всего на практике используют сплавы железа — чугун и сталь (с. 127).

Таблица 73. Химические свойства железа

Железо реагирует	
при комнатной температуре	при нагревании
<p>1. С кислородом во влажном воздухе образуется $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$</p> <p>2. С разбавленными кислотами HCl и H_2SO_4:</p> $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Fe} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ <p>3. С солями в водном растворе:</p> $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$ $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu} \downarrow$ $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \downarrow$	<p>1. С кислородом:</p> $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ <p>2. С хлором:</p> $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$ <p>3. С серой:</p> $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ <p>4. С парами воды:</p> $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO} + 4\text{H}_2 \uparrow$ <p>5. С концентрированными кислотами H_2SO_4 и HNO_3:</p> $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 125). Решите задачи 1—4 (с. 125—126).

§ 3. Соединения железа

Наиболее распространены соединения железа со степенью окисления +2 и +3. Широко известен смешанный оксид Fe_3O_4 , или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Генетическая связь между железом и его важнейшими соединениями отражена в упражнении 9. При выполнении этого упражнения необходимо учесть следующее:

1. При сгорании железа в кислороде и в воздухе в основном образуется смешанный оксид железа Fe_3O_4 , поэтому оксиды железа (II) и (III) получают косвенным путем.

2. Соли железа (II) получают при взаимодействии железа с кислотами (HCl , H_2SO_4).

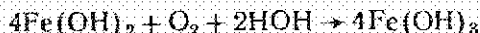
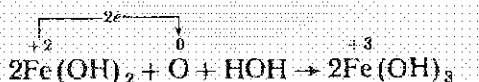
3. Соли железа (III) получают при сжигании железа в хлоре и при взаимодействии железа с концентрированными серной и азотной кислотами при нагревании.

4. Оксид и гидроксид железа (III) (аналогично сходным соединениям алюминия и хрома) имеют амфотерные свойства (проявляется общая закономерность: с возрастанием степени окисления основные свойства ослабевают, а кислотные — усиливаются).

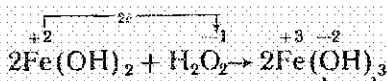
5. Качественной реакцией на двух- и трехзарядные ионы железа является их взаимодействие с ионами OH^- (см. также табл. 39, с. 12).

6. Характерное свойство иона Fe^{2+} — способность его быстро окисляться:

а) на воздухе:



б) в присутствии окислителей:



В молекуле пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ атомы кислорода имеют степень окисления -1 . Эти атомы энергично присоединяют каждый по одному электрону и приобретают степень окисления -2 , характерную для кислорода. По этой причине пероксид водорода является сильным окислителем.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 5—10.

1. В каком виде железо встречается в природе? Покажите на карте важнейшие месторождения железных руд (с. 275).

2. Минеральная вода в некоторых источниках содержит гидрокарбонат железа (II). При каких условиях и в каких химических процессах эта растворимая соль железа может образоваться из природного минерала сидерита FeCO_3 ?

3. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно получить металлическое железо из его оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , используя в качестве восстановителя: а) водород; б) алюминий; в) оксид углерода (II). Покажите переход электронов и укажите окислитель и восстановитель.

4. Составьте уравнения реакций, в которых железо реагирует: а) с кислотами; б) с солями в водном растворе; в) с водой при повышенной температуре. Покажите переход электронов и укажите окислитель и восстановитель.

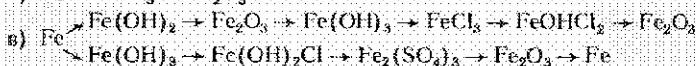
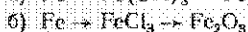
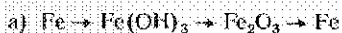
5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить: а) соли железа (II) и железа (III); б) гидроксид железа (II) и гидроксид железа (III); в) оксиды железа.

6. Какими общими и специфическими свойствами обладают оксиды и гидроксиды железа? Составьте уравнения соответствующих реакций.

7. Охарактеризуйте общие и специфические свойства солей железа. Составьте уравнения реакций.

8. Как изменяются свойства соединений железа с повышением степени окисления? Почему?

9. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



10. Составьте конспект ответа, характеризующего вещества, формулы которых приведены: Fe , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeSO_4 (I, с. 43).

1. В каком количестве магнитного железняка Fe_3O_4 , имеющего 0,1 массовых долей, или 10%, примесей, содержится 2 т железа?

2. Образец платинового железняка, основная составная часть которого FeCO_3 , содержит 0,4 массовых долей, или 40%, железа. Вычислите, сколько массовых долей, или процентов, FeCO_3 содержится в этом образце.

3. Оксид содержит 0,72414 массовых долей, или 72,414%, железа. Найдите его химическую формулу.

4. При действии на сплав железа с медью раствором соляной кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) выделилось 224 мл газа (н. у.). Вычислите, сколько миллилитров соляной кислоты вступило в реакцию и какова общая масса сплава, если железа в нем содержалось 0,2 массовых долей, или 20%.

Лабораторные опыты

Сжигание железа в кислороде. К концу стальной проволоки прикрепите кусочек спички, зажгите его и опустите в стеклянную склянку большого размера, наполненную кислородом (дно склянки должно быть покрыто песком). Вначале горит спичка, а затем загорается стальная проволока, разбрасывая яркие искры.

Сжигание железа в хлоре. В железной ложечке сильно накалите порошок железа и насыпьте его в стеклянную склянку, наполненную хлором (дно склянки должно быть покрыто песком). Железо горит, разбрасывая искры, а сосуд наполняется бурным дымом.

Задание. Какие вещества образуются при сгорании железа: а) в кислороде; б) в хлоре? Что в этих реакциях является окислителем и что восстановителем? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Взаимодействие железа с концентрированными кислотами. В две пробирки насыпьте немного железных стружек. В одну пробирку налейте немного концентрированной серной кислоты, а в другую — раствор, содержащий 0,5–0,6 массовых долей, или 50–60%, азотной кислоты. Если реакция не начинается, то пробирки немного подогрейте. Из первой пробирки выделяется газ с запахом жженой серы, из второй — газ бурого цвета с резким запахом.

Задание. Какие вещества образуются при взаимодействии железа: а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированной азотной кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Получение гидроксида железа (II) и взаимодействие его с кислотами. 1) Налейте в пробирку 2–3 мл свежеприготовленного раствора сульфата железа (II) и добавьте немного раствора гидроксида натрия. Образуется белый осадок, который постепенно приобретает зеленый оттенок.

2. К полученному осадку добавьте немного раствора соляной кислоты. Осадок растворяется, образуется прозрачный раствор зеленоватого цвета.

Получение гидроксида железа (III) и взаимодействие его с кислотами.

1. Налейте в пробирку 2–3 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте немного раствора гидроксида натрия. Образуется осадок красно-бурого цвета.

2. К полученному осадку добавьте немного серной кислоты. Осадок растворяется, образуется прозрачный раствор красно-бурого цвета.

Задание. Как получают гидроксид железа (II) и гидроксид железа (III)? Какого цвета полученные осадки? Какие вещества образуются при взаимодействии полученных осадков с кислотами? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде. Как можно определить ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} ?

Практическая работа 1

Решение экспериментальных задач по теме «Металлы». 1. В четырех пробирках даны следующие вещества в твердом виде: а) хлорид магния; б) гидроксид натрия; в) карбонат натрия; г) нитрат натрия. При помощи химических реакций определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

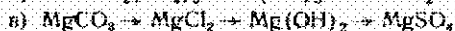
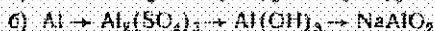
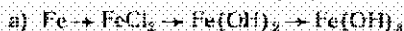
2. В четырех пробирках даны следующие твердые вещества: а) карбонат кальция; б) нитрат бария; в) сульфат натрия; г) сульфид натрия. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

3. При помощи характерных реакций докажете, что выданное вам вещество — сульфат алюминия.

4. В одной пробирке дан раствор хлорида натрия, во второй — раствор хлорида бария, а в третьей — раствор хлорида алюминия. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

5. Докажите, что кристаллы сульфата железа (II) частично окислились и содержит примесь ионов Fe^{3+} .

6. Практически проделайте следующие превращения:



Составьте уравнения соответствующих реакций.

7. Получите гидроксид хрома (III) и докажите, что он обладает амфотерными свойствами.

8. В двух склянках дана вода. В одной из них вода содержит сульфат магния, а в другой — гидрокарбонат кальция. Проведите опыты, при помощи которых можно устранить постоянную и временную жесткость.

Глава XIX МЕТАЛЛУРГИЯ

§ 1. Металлы в современной технике.

Понятие о металлургии

Металлургия — это наука о промышленных способах получения металлов.

Различают черную и цветную металлургию. К черной металлургии относится производство железа и его сплавов, а к цветной — производство всех остальных металлов и их сплавов.

Металлургические процессы протекают в несколько стадий:

1. Природные руды обогащают (удаление примесей различными способами).

2. В процессе химических превращений получают металл или его сплав.

3. Полученный металл или его сплав подвергают механической обработке (давлением или литьем придают металлу соответствующую форму).

В современной технике больше всего используются сплавы железа. Так, например, в машиностроении на их долю приходится более 90% от общей массы применяемых металлов. Важнейшими сплавами железа являются чугуны и сталь.

Чугуном называется сплав железа, содержащий более 0,017 массовых долей, или 1,7%, углерода, а также кремний, марганец, небольшие количества серы и фосфора. К сталям относится сплав железа, содержащий 0,001—0,02 массовых долей, или 0,1—2,0%, углерода и небольшие количества кремния, марганца, фосфора и серы.

В XX в. широко стали применяться легированные стали, которые содержат хром, никель, марганец, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам, титан и др. Особенно большое значение имеют хромоникелевые стали: хром придает стали нужную твердость, а никель — эластичность (табл. 74).

Среди цветных металлов первое место по производству и применению принадлежит алюминию и его сплавам (с. 113), второе — меди. Благодаря высокой электрической проводимости, стойкости к коррозии и хорошим литейным свойствам медь

**Таблица 74. Свойства некоторых легированных сталей
и их применение**

Легированный элемент	Свойства, какие придает легированный элемент стали	Применение
Хром	Твердость и устойчивость против коррозии	Для изготовления инструментов, резцов, зубил
Никель	Вязкость, механическая прочность и устойчивость против коррозии	Для изготовления турбин электростанций и реактивных двигателей, измерительных приборов, деталей, используемых при высоких температурах
Марганец	Твердость, механическая прочность, устойчивость против ударов и трений	Для деталей дробильных установок, железнодорожных рельсов
Титан	Жаростойкость, механическая прочность при высоких температурах, устойчивость против коррозии	Для самолетов, ракет и судостроения. Для изготовления химической аппаратуры
Вольфрам	Твердость и жаропрочность, износоустойчивость	Для быстрорежущих инструментов, пил, фрез, штампов, нитей электрических ламп
Молибден	Эластичность, жаростойкость, устойчивость против коррозии	В производстве самолетов и автомобилей, броненных плит, лабораторной посуды, деталей электрических ламп
Кремний	Устойчивость против воздействия кислот	Для изготовления трансформаторов, кислотоупорных аппаратов и приборов
Ванадий	Высокая прочность, упругость и устойчивость к ударам	В производстве инструментальных сталей. Для изготовления автомобильных осей и других деталей, подвергающихся ударам

используют для изготовления электропроводов, всевозможного электротехнического оборудования и в химическом аппаростроении.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 139). Решите задачу 1 (с. 140).

§ 2. Основные способы промышленного получения металлов

Основные способы получения металлов нами уже рассмотрены ранее (с. 82). В целях их систематизации и наглядности эти способы отражены в таблице 75.

Ответьте на вопросы 3 и 4 (с. 139). Решите задачи 2 и 3 (с. 140).

§ 3. Производство чугуна

Чугун из железных руд получают в специальных печах, называемых домнами (рис. 126).

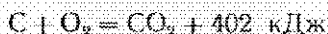
Химические реакции, протекающие в доменной печи. Доменную печь сверху последовательно загружают плавильным материалом: железная руда, смешанная с флюсами, затем

Таблица 75. Реакции, лежащие в основе получения металлов

Восстановление металлов

углем и оксидом углерода (II)	электрическим током (электролиз)	алюминием (алюминотермия)	водородом
$\begin{array}{c} \overset{+2}{\text{Zn}}\overset{+2}{\text{O}} + \overset{0}{\text{C}} \rightarrow \overset{0}{\text{Zn}} + \overset{+2}{\text{CO}}\uparrow \\ \text{Fe}_2\overset{+3}{\text{O}}_3 + 3\overset{+2}{\text{CO}} \rightarrow \overset{0}{2\text{Fe}} + 3\overset{+4}{\text{CO}}_2 \\ \overset{+3}{2\text{Fe}} + 6\overset{+2}{e} \rightarrow \overset{0}{2\text{Fe}} \quad \quad 1 \\ \overset{+4}{\text{C}} - 2\overset{+2}{e} \rightarrow \overset{0}{\text{C}} \quad \quad 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NiSO}_4 \rightarrow \overset{+2}{\text{Ni}} + \text{SO}_4^{2-} \\ \text{HOH} \rightleftharpoons \overset{+1}{\text{H}} + \text{OH}^- \\ \text{У анода:} \\ \text{OH}^- - \overset{+1}{e} \rightarrow \text{OH}^0 \\ 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow \\ \text{У катода:} \\ \text{Ni}^{2+} + 2\overset{+2}{e} \rightarrow \overset{0}{\text{Ni}} \end{array}$	$\begin{array}{c} 4\overset{+3}{\text{Al}} + 3\overset{+4}{\text{Mn}}\overset{+2}{\text{O}}_2 \rightarrow \overset{0}{2\text{Al}_2\text{O}_3} + 3\overset{0}{\text{Mn}} \\ \overset{+3}{\text{Al}} - 3\overset{+3}{e} \rightarrow \overset{0}{\text{Al}} \quad \quad 4 \\ \overset{+4}{\text{Mn}} + 4\overset{+2}{e} \rightarrow \overset{0}{\text{Mn}} \quad \quad 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overset{+6}{\text{W}}\overset{+6}{\text{O}}_3 + 3\overset{0}{\text{H}}_2 \rightarrow \overset{0}{\text{W}} + 3\overset{+1}{\text{H}}_2\text{O} \\ \text{CoO} + \overset{0}{\text{H}}_2 \rightarrow \overset{0}{\text{Co}} + \overset{+1}{\text{H}}_2\text{O} \end{array}$

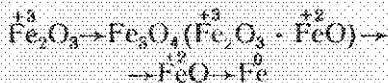
кокс, опять железная руда и т. д. Снизу вдувают нагретый воздух, обогащенный кислородом. Происходит сгорание кокса:



При этой экзотермической реакции температура достигает 1850°C . Образующийся оксид углерода (IV), поднимаясь, соприкасается с накалившимся углем и реагирует с ним, подобно тому как это происходит в газогенераторе (с. 59):



Оксид углерода (II) является основным восстановителем железа из его оксидов, хотя в этом процессе участвует также и твердый углерод, содержащийся в коксе. Восстановление железа оксидом углерода (II) происходит последовательно:



Если сырьем является красная железная руда, то процесс восстановления железа происходит так:

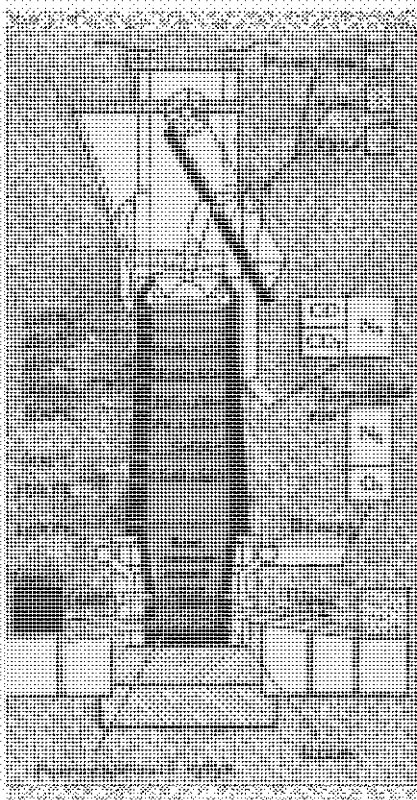
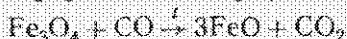
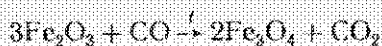
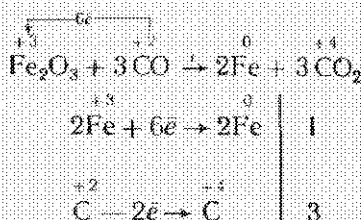


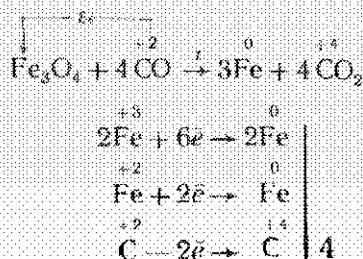
Рис. 126. Схема доменной (основные химические процессы, протекающие в доме).



Суммарно уравнение будет таким:

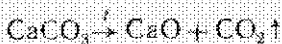


Восстановление железа из магнитной железной руды можно выразить следующим суммарным уравнением:



Частично восстанавливаются также из оксидов марганец, кремний, фосфор и сера. Восстановленное железо в жидком состоянии растворяет эти элементы, и образуется жидкий чугун.

В железной руде содержатся тугоплавкие примеси. Чтобы их расплавить и удалить, к загружаемым в доменную печь железной руде и коксу добавляют так называемые *флюсы* или *плавни*. Они образуют с примесями легкоплавкие соединения, называемые *шлаками*. Обычно руда содержит оксид кремния (IV), потому в качестве флюсов применяют известняк или доломит:



(легкоплавкий силикат кальция — одна из составных частей шлака).

Из-за большей плотности чугун образует нижний слой, а шлак всплывает.

Устройство и работа доменной печи. Доменная печь имеет форму двух усеченных конусов, соединенных основаниями (цвет. рис. III). Высота современной доменной печи достигает более 60 м, а диаметр — более 10 м. Стены доменной печи выкладывают из огнеупорного кирпича и снаружи скрепляют стальной

оболочкой. Верхняя часть доменной называется *колошником*, средняя — *шахтой*, а наиболее широкая часть — *распаром*. Нижний усеченный конус уже и короче верхнего. В его нижней части находится горн, имеющий цилиндрическую форму. В нижней части горна накапливаются жидкий чугун и шлак, которые удаляются через отверстия: через верхнее отверстие — шлак, а через нижнее — чугун. В верхней части горна находится отверстие для вдувания воздуха.

В верхнем усеченном конусе имеется автоматическоегрузочное устройство, которое состоит из двух воронок, расположенных одна над другой (рис. 127). Руда и кокс сначала постунают в верхнюю воронку, из нее при опускании верхнего конуса — в нижнюю, отделенную от печи нижним конусом. При опускании последнего руда и кокс попадают в печь. В результате последовательного действия верхнего и нижнего конусов во время загрузки печь остается закрытой. Благодаря этому газы в атмосферу не выходят, а подаются в специальные печи, называемые *регенераторами* (цвет. рис. III), где они сжигаются. Как только стенки регенератора нагретются до высокой температуры, доменный газ и нужный для его сжигания воздух подают в другой регенератор. В это время через первый (нагретый) регенератор пропускают холодный воздух, чтобы его нагреть перед вдуванием в доменную печь. Через некоторое время автоматически меняют направление потока доменного газа и вдуваемого в доменную печь воздуха.

Условия, ускоряющие химические реакции в доменной печи. Производительность доменной печи зависит не только от ее размера, но и от скорости протекания в ней химических процессов. Поэтому вспомним основные факторы, ускоряющие химические реакции (с. 163).

1. *Скорость химических реакций увеличивается при повышении концентрации реагирующих веществ.* В целях соблюдения этого железную руду обогащают, а к вдуваемому в доменную печь воздуху добавляют кислород. Концентрацию реагирующих веществ увеличивают также введением в доменную печь природного газа, состоящего в основном из метана. При сгорании метана образуются оксид углерода (IV) и вода:

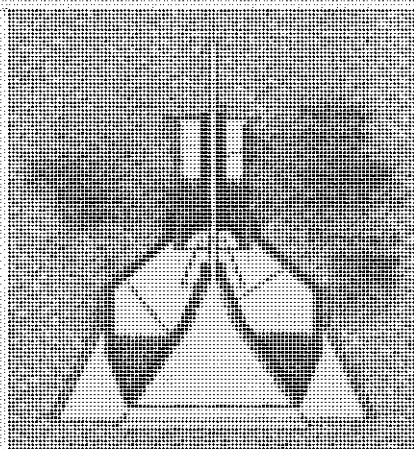
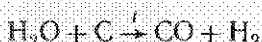


Рис. 127. Автоматическоегрузочное устройство.



Оксид углерода (IV) и водяные пары реагируют с раскаленным углем:



В результате повышается концентрация оксида углерода (II) и образуется восстановитель — водород.

2. *Скорость химических реакций зависит от поверхности соприкосновения реагирующих веществ.* С учетом этого загружаемые в доменную печь руда, кокс и флюсы должны состоять из кусков определенных оптимальных (1, с. 168) размеров: крупные куски размельчают, а слишком мелкие укрупняют спеканием.

3. *Скорость химических реакций зависит от температуры.* Для повышения температуры вдуваемый в доменную печь воздух предварительно нагревают в регенераторах. В этих же целях используется теплота экзотермических реакций: нагретые газы в нижней части доменной печи, поднимаясь, подогревают до нужной температуры поступающие сверху плавильные материалы (принцип противотока).

В Советском Союзе построены одни из крупнейших в мире доменные печи, полезный объем которых достигает 5000 м³.

Ответьте на вопросы 5—10 (с. 139). Решите задачи 4 и 5 (с. 140).

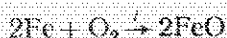
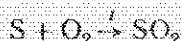
§ 4. Производство стали

Сталь получают из чугуна и железного лома. Частично для этой цели используется также железная руда.

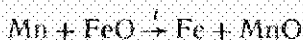
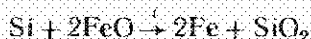
Нам уже известно, что чугун отличается от стали большим содержанием углерода и кремния. В чугуне содержатся также значительные количества серы и фосфора. Эти примеси вообще нежелательны, ибо сера придает стали *красноломкость* (при горячей механической обработке в ней образуются трещины), а фосфор — *хладноломкость* (хрупкость при обработке в обычных условиях). Следовательно, для получения стали из чугуна необходимо уменьшить в нем содержание углерода и кремния, а серу и фосфор требуется удалить по возможности полное. Это достигается окислением примесей кислородом воздуха. Но при этом в расплавленной стали растворяется азот, который понижает ее механические свойства. Поэтому для окисления примесей применяется воздух, обогащенный кислородом. В дальнейшем в производстве стали намечается полностью заменить воздух кислородом. В результате ускорится процесс окисления примесей (увеличится концентрация реагирующих веществ и повысится температура) и удастся получить более качественную сталь, не содержащую растворенного азота.

Основные реакции, протекающие при производстве стали. Процесс окисления примесей, содержащихся в чугуне, довольно сложный. Объясняется это тем, что при соприкосновении кислорода

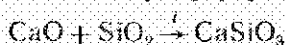
с жидким чугуном окисляются не только примеси, но и железо. Вначале реакции окисления протекают так:



Образовавшийся оксид железа (II) тоже принимает участие в окислении примесей. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, в связи с большой концентрацией железа образуется относительно много оксида железа (II), во-вторых, примеси в чугуне (C, Si, Mn, S) обладают большим сродством к кислороду, чем железо:

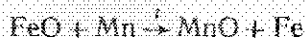


Для удаления оксидов кремния и фосфора в процессе получения стали к перерабатываемому чугуну добавляют известь:

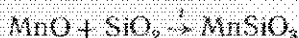


Образовавшиеся силикат и ортофосфат кальция — легкоплавкие вещества; они в виде шлака всплывают на поверхность расплавленной стали.

После окончания окислительных реакций обычно в стали еще остается некоторое количество оксида железа (II), который ухудшает ее свойства. Для его удаления в расплавленную сталь добавляют так называемые *раскислители*, например ферромарганец. Марганец реагирует с оксидом железа (II):



Оксид марганца (II) реагирует с оксидом кремния (IV):



Силикат марганца (II) удаляется в виде шлака.

Существует несколько способов переработки чугуна в сталь. Все они основываются на рассмотренных выше окислительно-восстановительных реакциях.

Кислородно-конверторный способ. Основоположителем конверторного способа получения стали является английский ученый

Г. Бессемер (1813—1898). При переработке чугуна в сталь по этому методу процесс окисления примесей осуществляется в больших металлических сосудах грушевидной формы, так называемых конверторах (цвет. рис. IV). Кислородный конвертор выложен изнутри огнеупорной кладкой. Через горловину в него заливают расплавленный чугун, загружают металлолом и немного извести общей массой около 100 т. В конвертор под давлением нагнетают воздух, обогащенный кислородом, или чистый кислород. При этом происходит окисление примесей (см. выше).

Основное достоинство этого способа заключается в том, что он экономичен. Для поддержания нужной температуры в конверторе не требуется расходовать топливо. Необходимая температура (около 1700°C) достигается в результате экзотермических реакций окисления примесей. При замене воздуха кислородом окисление примесей протекает очень быстро. После окончания процесса наклоняют конвертор, сливают шлак и выпускают готовую сталь.

Мартеновский способ. При производстве стали мартеновским способом окисление примесей осуществляется в печи, которая состоит из двух основных частей: *прямоугольной ванны*, где происходит окисление примесей, и *регенераторов* (рис. 128). Ванна выложена огнеупорным кирпичом и перекрыта сверху сводом. Шихту (чугун, лом) загружают через *загрузочные окна*, которые закрывают крышками с отверстиями для наблюдения за процессом. В задней стенке имеется специальное отверстие для выпуска стали.

Воздух и горючий газ предварительно нагревают в регенераторах. Мартеновская печь имеет четыре таких регенератора. Через два регенератора пропускают газы, образовавшиеся в результате сгорания топлива. В результате этого стенки обоих регенераторов сильно нагреваются. Затем меняют направление

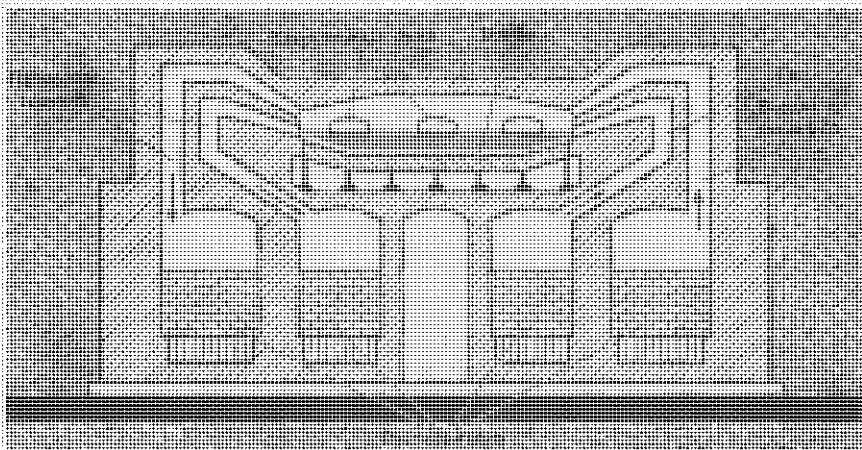


Рис. 128. Мартеновская печь.

потока газов: через нагретые регенераторы пропускают воздух и газ, предназначенный для сжигания, а через ненагретые — накалинные газы, образовавшиеся в результате сжигания топлива. Нагретые регенераторы отдают свою теплоту газу и воздуху, поступающим в печь для сжигания, и т. д. Температура в печи повышается до $1700\text{--}1750^\circ\text{C}$. Так как в мартеновской печи, в отличие от кислородного конвертора, воздух (или воздух, обогащенный кислородом) пропускают не через расплавленный чугун, а над ним, то примеси окисляются только с его поверхности. Внутри расплавленной массы окисление примесей происходит за счет кислорода оксидов железа, содержащихся в железном ломе. Иногда к расплавленному чугуну добавляют железную руду.

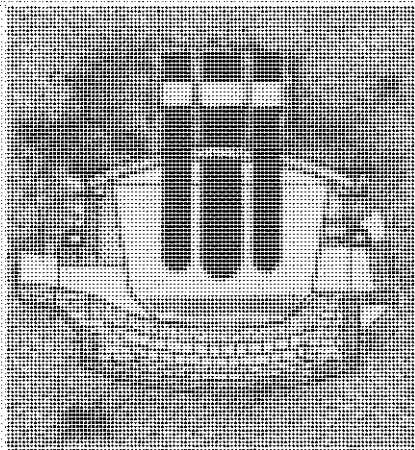


Рис. 129. Получение стали в электропечах.

Основное преимущество мартеновского способа заключается в том, что процесс переработки чугуна в сталь можно легко контролировать и получать стали различных марок. В мартеновских печах удобно перерабатывать и железный лом.

Производство стали в электропечах. В электропечах нужная температура (около 2000°C) достигается превращением электрической энергии в теплоту преимущественно *дуговым методом* (рис. 129). При помощи этого способа удается поддерживать очень высокую температуру. Это позволяет получать высококачественные легированные стали с высокими температурами плавления. Кроме того, сооружение электропечей обходится значительно дешевле, чем мартеновских.

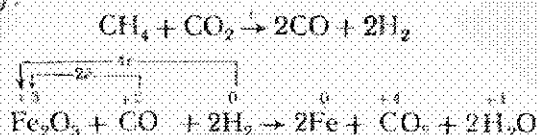
Разливка стали. Как в кислородных конверторах, так и в мартеновских печах и электропечах сталь получается в жидком состоянии. Чтобы получить заготовки, нужно проделать ряд операций. Расплавленную сталь из печи выпускают в *специальные ковши*, выложенные внутри огнеупорным кирпичом. Из ковшей сталь разливают в *изложницы*, где она затвердевает. Полученные слитки стали извлекают из изложниц, нагревают и прокатывают на *обжимных станках* (блужингах).

Ответьте на вопросы 11—13 (с. 139). Решите задачу 6 (с. 140).

§ 5. Перспективы получения железа из руд методом прямого восстановления

Методом прямого восстановления *железо получают непосредственно из руд*, минуя стадию производства чугуна. Для этого

руды обогащают. Из концентрата, содержащего 0,7 массовых долей, или 70%, железа, получают окатыши размером 12—15 мм. Из этих окатышей железо восстанавливают смесью оксида углерода (II) с водородом, которую получают из природного газа (метана):



Схематически процесс получения железа из руд методом прямого восстановления показан на рисунке 130.

В шахтных печах, работающих непрерывно, используется принцип противотока: железорудные окатыши постепенно опускаются, а восстановительный газ противотоком поднимается. В результате железорудные окатыши превращаются в губчатые металлизированные окатыши, содержащие около 0,9 массовых долей, или 90%, железа, 0,012—0,020 массовых долей, или 1,2—2,0%, углерода и других примесей. Восстановительный процесс протекает при температуре 800—850°С, т. е. значительно более низкой, чем в доменной печи (с. 129). В полученных металлизированных окатышах несравненно меньше посторонних примесей, чем в чугунах. От примесей освобождаются при втором переделе — переплаве в электропечах. При этом удается получить сталь такой чистоты, какая недоступна для традиционных методов.

Важнейшие преимущества получения железа из руд методом прямого восстановления:

1) не требуется кокс, для получения которого необходим высококачественный каменный уголь. Уменьшаются также затра-

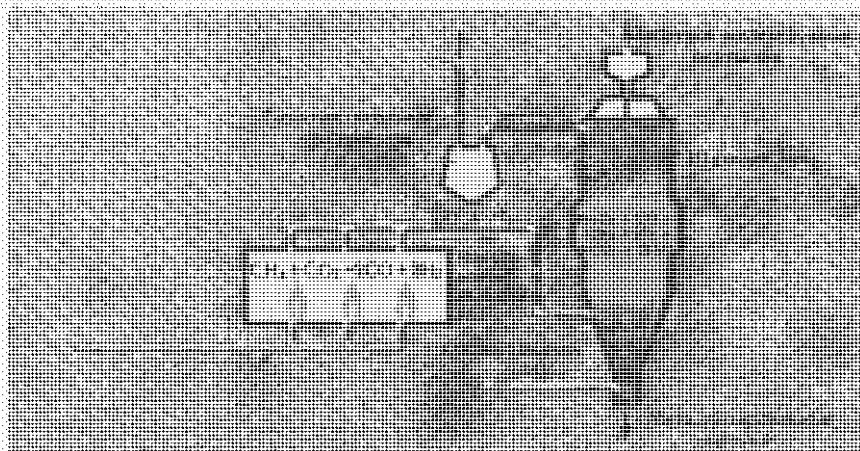


Рис. 130. Схема получения железа из руд методом прямого восстановления.

ты на рабочую силу. Кроме того, устраняется загрязнение окружающей среды:

2) пользуясь этим методом, удастся получить более качественные стали;

3) процесс восстановления протекает при более низкой температуре, что даст возможность значительно понизить затрату энергии.

К сожалению, производительность современных установок получения железа прямым восстановлением из руд ниже традиционных методов получения чугуна и стали.

Перспективным, по мнению ученых, является метод получения стали из руд при очень высоких температурах в плазменном состоянии. При этом не требуются ни домы, ни конверторы, ни электропечи, но преградой является огромный расход энергии.

§ 6. Производство алюминия

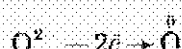
Природным соединением, из которого экономически выгодно получать алюминий, оказался боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Однако его температура плавления очень высокая ($2050^\circ C$). При такой температуре проводить электролиз технически невозможно. Возникла новая проблема: как снизить температуру плавления оксида алюминия? Ученым удалось установить, что в присутствии криолита Na_3AlF_6 температура плавления оксида алюминия сильно понижается: его можно расплавить при температурах ниже $1000^\circ C$. Это и послужило основой разработки современного промышленного способа получения алюминия электролитическим методом.

В настоящее время алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите при температуре около $950^\circ C$. Упрощенно процесс электролиза можно изобразить следующей схемой:

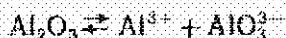
На катоде:



На аноде:

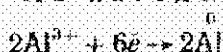


По мнению многих ученых, растворенный в криолите оксид алюминия диссоциирует следующим образом:

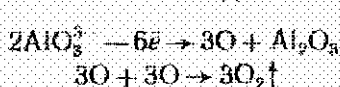


В связи с этим процесс электролиза можно изобразить так:

На катоде:



На аноде:



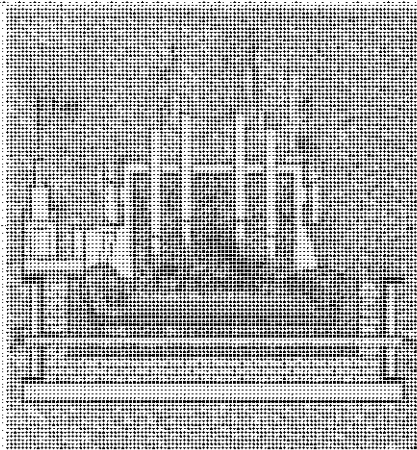


Рис. 131. Устройство промышленного электролизера, служащего для получения алюминия.

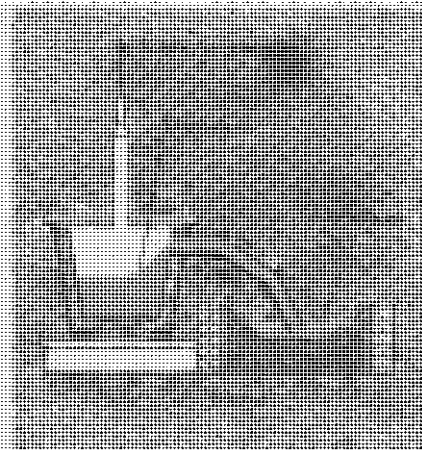


Рис. 132. Вакуумный ковш.

Устройство промышленного электролизера, служащего для получения металлического алюминия, отражено на рисунке 131. Это стальная ванна прямоугольной формы, выложенная внутри огнеупорным кирпичом, покрытым сверху блоками из угольной массы. Угольные плиты на дне ванны служат катодом, на которых выделяется при электролизе алюминий. В качестве анода в ванну сверху опущен массивный угольный электрод, покрытый алюминиевым кожухом. Электрический ток к аноду подводится при помощи стальных стержней. Так как на положительном электроде выделяется кислород, то угольный анод постепенно в процессе электролиза сгорает. Его наращивают, загружая в алюминиевый кожух угольную массу. Электролиз ведут при напряжении 4—5 В с силой тока 35 000—100 000 А (и более). Электролизер работает непрерывно, а оксид алюминия загружают в ванну порциями. По мере накопления расплавленного алюминия его сливают в вакуумный ковш (рис. 132).

Первый алюминиевый завод был пущен в нашей стране в 1932 г. на базе Волховской электростанции на тихвинских бокситах.

Для производства алюминия требуется очень много электроэнергии. Достаточно сказать, что для получения 1 т алюминия расходуется около 15 000—17 000 кВт · ч электроэнергии. Поэтому понятно, насколько был важен план электрификации нашей страны, разработанный В. И. Лениным.

Ответьте на вопрос 14 (с. 139).

§ 7. Развитие металлургической промышленности в СССР

До Великой Октябрьской социалистической революции по производству чугуна и стали царская Россия занимала пятое место в мире. За годы Советской власти черная и цветная металлургия развивались в нашей стране особенно бурными темпами. По производству чугуна и стали мы теперь занимаем одно из первых мест в мире.

В последние годы особенно быстрыми темпами развивается производство цветных металлов (Al, Mg, Ti), которые имеют чрезвычайно большое значение в современной технике. Большое значение приобрели металлы с полупроводниковыми свойствами, например германий, сурьма, индий и др.

На основе современных достижений науки будут совершенствоваться старые металлургические базы на Урале и Украине, завершится строительство третьей металлургической базы в Сибири и начнется строительство новых баз на основе руд Курской магнитной аномалии и Казахстана.

В одиннадцатой пятилетке производство алюминия будет увеличено на 15—20%, меди — на 20—25%, никеля и кобальта — не менее чем в 1,3 раза. Предусмотрено также значительно увеличить производство цинка, свинца, титана, ниобия и других металлов.

Ответьте на вопрос 15.

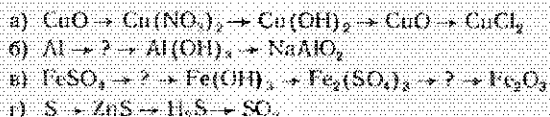
1. Что такое металлургия и каково ее значение в народном хозяйстве?
2. Чем отличается чугун от стали по составу и свойствам?
3. Охарактеризуйте важнейшие промышленные способы получения металлов. Составьте уравнения соответствующих реакций, покажите переход электронов и подчеркните одной чертой окислитель, двумя — восстановитель.
4. Почему алюминий нельзя восстановить из его оксида ни углем, ни оксидом углерода (II), ни водородом?
5. Какие химические реакции протекают в доме при восстановлении железа из руд? Поясните это на примере восстановления железа из магнитного железняка.
6. Какова роль кокса в доменном процессе? Почему в домнах нельзя получить чистое железо?
7. Какие общие принципы химических производств соблюдаются в доменном процессе? Сравните доменный процесс с производством серной кислоты (I, с. 167). Является ли доменный процесс непрерывным и почему?
8. Какова роль флюсов в доменном процессе? Что следует использовать в качестве флюсов, если перерабатываемая железная руда содержит доломит?
9. Каковы условия, ускоряющие химические реакции (I, с. 162), и как они используются в доменном процессе?
10. Что такое оптимальные условия производства? Как они соблюдаются в доменном процессе?
11. Какие химические процессы протекают при производстве стали? Составьте уравнения соответствующих реакций.
12. Оцените известные вам способы получения стали. Какие общие принципы в них соблюдаются? Является ли процесс производства стали непрерывным и почему?
13. Что общего и чем отличается действие регенераторов в доменном и мартеновском процессах?
14. Охарактеризуйте процесс получения алюминия в промышленности.
15. Расскажите о развитии металлургических производств в СССР и их значении в народном хозяйстве.

1. Железная руда содержит 0,9 массовых долей, или 90%, Fe_2O_3 и 0,1 массовых долей, или 10%, SiO_2 . Вычислите, сколько процентов железа и кремния содержит данная руда.
2. Какое количество теплоты выделится при алюминотермическом восстановлении 112 г железа из его оксида, если теплота образования оксида алюминия равна 1671 кДж, а оксида железа (III) — 741 кДж?
3. Какой объем оксида углерода (II) потребуется (н. у.), чтобы восстановить железо, содержащееся в 960 т Fe_2O_3 ?
4. Сколько чугуна можно получить из 100 т железной руды Fe_2O_3 , содержащей 0,1 массовых долей примесей, если в полученном чугуне содержится 0,95 массовых долей железа?
5. Сколько потребуется магнитной железной руды, содержащей 0,9 массовых долей Fe_2O_3 , чтобы получить 2 т чугуна, в составе которого 0,93 массовых долей железа?
6. При сжигании в токе кислорода 200 г стали образовалось 4 г оксида углерода (IV). Сколько процентов углерода содержала данная сталь?

Практическая работа 2

Решение экспериментальных задач по пройденному курсу неорганической химии.

1. Осуществите практически следующие превращения:



Составьте уравнения соответствующих реакций и там, где это нужно, покажите переход электронов.

2. В четырех пробирках даны следующие вещества: а) хлорид аммония; б) сульфат алюминия; в) нитрат кальция; г) ортофосфат аммония. Опытным путем определите катионы и анионы этих веществ.

3. В четырех пробирках для двух вариантов даны следующие кристаллические вещества:

А а) хлорид кальция; б) гидроксид натрия; в) карбонат калия; г) хлорид бария. Б а) карбонат кальция; б) нитрат бария; в) сульфат натрия; г) хлорид калия. Опытным путем докажете, в какой пробирке какое вещество находится. Пользуясь таблицей 39 (с. 12), запишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

4. В двух пробирках даны: а) кальцинированная сода и б) питьевая сода. Опытным путем определите эти вещества и составьте уравнения соответствующих реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Вещества органические и неорганические. Возникновение органической химии. До начала XIX столетия все известные вещества делили по их происхождению на две группы: вещества минеральные и вещества органические. Многие ученые тех времен считали, что органические вещества могут образоваться только в живых организмах при помощи «жизненной силы». Такие идеалистические взгляды назывались *виталистическими* (от лат. *vita* — жизнь). Виталистические взгляды о невозможности синтезировать органические вещества из неорганических задерживали развитие химии.

Большой удар взглядам виталистов нанес немецкий химик Ф. Вёлер. Он впервые получил органические вещества из неорганических: в 1824 г. — щавелевую кислоту, а в 1828 г. — мочевины. Щавелевая кислота встречается в растениях, а мочевина образуется в организме человека и животных.

Дальнейшие органические синтезы (в 1845 г. немецкий ученый Г. Кольбе искусственным путем получил уксусную кислоту, в 1854 г. французский ученый М. Бертло синтезировал жиры, а в 1861 г. русский ученый А. М. Бутлеров получил сахаристое вещество) полностью опровергли утверждение виталистов о том, что органические вещества могут образоваться только в живых организмах. Реакционное учение виталистов потерпело полное поражение. По этому поводу Ф. Энгельс писал: «Благодаря получению неорганическим путем таких химических соединений, которые до того времени порождались только в живом организме, было доказано, что законы химии имеют ту же силу для органических тел, как и для неорганических, и была заполнена значительная часть той якобы навеки непреодолимой пропасти между неорганической и органической природой...»¹

Непреодолимой пропасти между неорганическими и органическими веществами, действительно, не существует. Они отличаются лишь некоторыми особенностями. Большинство неорганических веществ молекулярного строения, и поэтому они обладают высокими температурами плавления и кипения (I, с. 28). Органические же вещества, как правило, молекулярного строения, и поэтому они имеют низкие температуры плавления. Почти

¹ Энгельс Ф. Диалектика природы, 1969, с. 14.

все органические вещества горючи и легко разлагаются при нагревании.

Органическая химия и ее значение. Из курса биологии вам уже известно, что возможно взаимное превращение неорганических и органических веществ. Это свидетельствует о том, что между ними нет принципиальных различий. Почему же органические вещества рассматривают в специальном курсе, который традиционно называют органической химией? Одной из причин этого является тот факт, что в состав молекул всех органических веществ входит углерод, тогда как в неорганической химии подобного примера нет.

Органическая химия — это раздел химической науки, в котором изучаются соединения углерода и их превращения.

Но и это определение не является абсолютно точным. Так, например, оксид углерода (IV), оксид углерода (II), угольная кислота, карбонаты, карбиды и некоторые другие соединения, в состав молекул которых входит углерод, по характеру свойств относят к неорганическим веществам.

В наши дни органическими веществами называют углеродсодержащие вещества, как те, которые образуются в живых организмах, так и те, которые синтезируют. К синтетическим веществам относятся различные полимеры, из которых получают пластмассы, красители, волокно, медицинские препараты и т. д.

Насчитывается около 6,5 млн. органических веществ, и их число продолжает расти. Это объясняется тем, что атомы углерода способны соединяться между собой и образовывать различные цепи практически любого размера. Неорганических же веществ известно всего около 500 000. Такое большое число органических веществ и их особые свойства тоже являются важными причинами, объясняющими, почему органическая химия изучается отдельно от неорганической.

Ученые-химики, которые в своих исследованиях опирались на материалистическое мировоззрение, создали научные основы, способствующие развитию органической химии.

Одним из таких был выдающийся русский ученый А. М. Бутлеров, который создал теорию химического строения органических соединений. На основе этой теории органическая химия стала быстро развиваться как отдельная отрасль науки. В сравнительно короткий срок было синтезировано множество органических соединений и возникли совершенно новые отрасли химической промышленности. Русский ученый Н. Н. Зинин в 1842 г. разработал промышленный метод получения анилина из бензола. Этот метод стал основой для производства синтетических красителей. По методу, разработанному академиком С. В. Лебедевым, в нашей стране в 1932 г. впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. В развитие нефтяной промышленности огромный вклад внесли русские ученые В. В. Марковников (1837—1904) и Н. Д. Зелинский (1861—1953).

Новые грандиозные задачи перед химической наукой и химической промышленностью выдвинуты XXVI съездом КПСС. В одиннадцатой пятилетке выпуск продуктов химической промышленности предполагается увеличить на 30—33%. Особое внимание будет уделено отраслям, связанным с органической химией. Объем производства синтетических смол и пластмасс в 1985 г. намечено довести до 6—6,25 млн. т. К 1985 г. запланировано довести выпуск химических волокон и нитей, превосходящих по качеству природные, до 1 млн. 600 тыс. т. В связи с бурным развитием производства тракторов, автомобилей и самолетов должен значительно увеличиться выпуск синтетического каучука.

В наши дни особая роль принадлежит органической химии в разработке методов производства веществ, заменяющих такие пищевые продукты, как жиры и масла. Не менее важна роль органической химии в переработке сельскохозяйственных продуктов, нефти, природного газа и каменного угля.

С этими и многими другими важными вопросами современной органической химии вы ознакомитесь при дальнейшем ее изучении.

Ответьте на вопросы 1—5 (с. 147).

Глава I

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Возникновение теории химического строения органических веществ

Развитие промышленности и торговли с начала XIX столетия предъявляло все более высокие требования многим отраслям науки, в том числе и органической химии. Появилась необходимость обеспечить текстильную промышленность красителями. В целях развития пищевой промышленности требовалось совершенствовать методы переработки сельскохозяйственных продуктов. В связи с этими и многими другими задачами начали разрабатываться новые методы синтеза органических веществ. Однако у ученых возникли серьезные теоретические затруднения. Так, например, нельзя было объяснить валентность углерода в таких соединениях, как этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и др. Было непонятно, почему могут существовать несколько различных веществ с одинаковой относительной молекулярной массой. Например, молекулярная формула у глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Такая же молекулярная формула и у фруктозы — одной из составных частей меда. Одинаковую молекулярную формулу C_2H_6O имеют этиловый спирт и диметиловый эфир. Ученые-химики также не могли объяснить, почему два элемента — водород и углерод — могут образовывать такое большое число различных соединений и почему органических веществ существует так много.

Научно обоснованный ответ на эти вопросы дала теория химического строения органических соединений, созданная русским ученым А. М. Бутлеровым.

Ответьте на вопросы 6 и 7 (с. 147).

§ 2. Основные положения теории химического строения органических веществ

Создание теории строения органических соединений связано с несколькими именами химиков XIX в.: К. Франкланда, Ш. Жерара, А. Кекуле, А. Купера и других. Решающая роль в разработке этой теории (1861) принадлежит великому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову. Он ввел понятие о химическом строении веществ (под которым понимал порядок связи атомов в молекуле), установил, что химическое строение вещества определяет его свойства, и показал, что его теория имеет большое практическое значение в предсказании новых веществ.

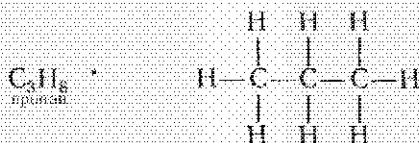
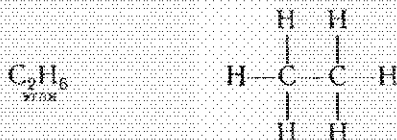
А. М. Бутлеров (1828—1886) сформулировал основные идеи теории строения органических веществ:

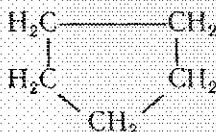
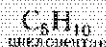
1. Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности согласно их валентностям. Порядок соединения атомов в молекуле и характер их связей А. М. Бутлеров называл химическим строением. В соответствии с этими представлениями валентность элементов условно изображают черточками. Например, строение молекулы метана можно показать так:



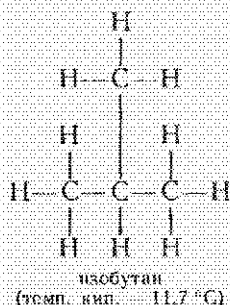
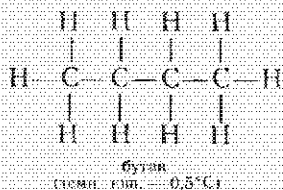
Такое схематическое изображение строения молекул называется *формулами строения* или *структурными формулами*.

Основываясь на положениях о четырехвалентности углерода и о способности его атомов образовывать цепи и циклы, структурные формулы органических веществ можно изобразить так:





2. Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекул, но и от порядка соединения атомов в молекулах. Данное положение теории строения органических веществ объяснило, в частности, явление *изомерии*. Существуют соединения, которые содержат одинаковое число атомов одних и тех же элементов, но связанных в различном порядке. Такие соединения обладают разными свойствами и называются *изомерами*. Так, например, одной и той же молекулярной формуле C_4H_{10} соответствуют два вещества:

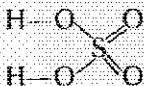
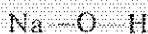


Изомерия — это такое явление, при котором могут существовать несколько веществ, имеющих один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различающихся строением молекул.

Изомерия в органической химии очень распространена; с ней мы встретимся при изучении всех классов органических веществ.

3. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы предвидеть свойства. Например, свойства неорганических веществ зависят от строения кристаллических решеток (I, с. 130). Отличительные свойства атомов от ионов объясняются их строением (с. 5). В дальнейшем мы убедимся, что органические вещества с одинаковыми молекулярными формулами, но разным строением отличаются по физическим и химическим свойствам.

4. Атомы и группы атомов в молекулах веществ взаимно влияют друг на друга. Как нам уже известно, свойства неорганических соединений, содержащих гидроксogруппы, зависят от того, с какими атомами они связаны — с атомами металлов или неметаллов. Так, например, гидроксogруппу содержат как основания, так и кислоты:



Однако свойства этих веществ совершенно различны.

В дальнейшем мы убедимся, что органические соединения также могут иметь разные свойства, которые зависят от того, с какими атомами или группами атомов связаны гидроксильные группы¹.

Ответьте на вопросы 8—12 (с. 147).

§ 3. Значение теории строения органических веществ А. М. Бутлерова

В истории человечества известно сравнительно немного ученых, открытия которых имеют всемирное значение. В области органической химии такие заслуги принадлежат Александру Михайловичу Бутлерову.

Разработанная им теория не только объяснила строение молекул всех известных органических веществ и их свойств, но и дала возможность теоретически предвидеть существование неизвестных и новых веществ, найти пути их синтеза. Прошло более 120 лет с тех пор, как была создана теория химического строения органических веществ А. М. Бутлерова, но и теперь химики всех стран используют ее в своих работах. Новейшие достижения науки пополняют данную теорию, уточняют и находят все новые подтверждения правильности ее основных идей.

Ответьте на вопрос 13 (с. 147).

§ 4. Электронная природа химических связей в органических соединениях

Повторите из курса неорганической химии главу VII, § 2 (I, с. 124).

Органические соединения в основном отличаются от неорганических тем, что они обладают молекулярным строением. Между атомами в их молекулах существуют ковалентные связи с незначительной полярностью. Эти связи в органических соединениях, так же как и во многих неорганических соединениях, образуются в результате перекрывания $s-s$, $s-p$, $p-p$ -электронных облаков. Могут образовываться σ - и π -связи (I, с. 126—127). Для органических соединений характерно также явление гибридизации (с. 55—56).

Как и в неорганических соединениях, атомы в молекулах органических соединений в зависимости от полярности химической связи приобретают частичные заряды. Вам уже известно, что в неорганической химии эти частичные заряды обозначаются целыми числами и называются степенями окисления (I, с. 133). В органической же химии частичные заряды принято изображать буквами δ^+ и δ^- . Смещение электронной плотности от одного атома к другому в большинстве случаев (как и в неорганической химии) в электронных формулах указывается смещением общих связывающих электронных пар, а иногда стрелкой \rightarrow .

¹ В органической химии, в отличие от неорганической, атомную группу — OH все еще называют гидроксильной группой.

1. Какие были взгляды виталистов на получение органических веществ?
2. Какие ученые экспериментально доказали ошибочность взглядов виталистов? Кратко охарактеризуйте открытия этих ученых.
3. Как Ф. Энгельс оценил разгром виталистических взглядов?
4. По каким причинам выделили органическую химию в отдельный раздел химии?
5. Какие вещества называются органическими?
6. Поясните, какие затруднения возникали в развитии органической химии до создания теории строения органических веществ А. М. Бутлерова.
7. Какие противоречия возникли при определении валентности углерода: а) в молекуле этана C_2H_6 ; б) в молекуле пропана C_3H_8 ? Как эти противоречия устранила теория строения А. М. Бутлерова?
8. Изложите основные положения теории химического строения органических веществ А. М. Бутлерова.
9. Что подразумевал А. М. Бутлеров под химическим строением вещества? В качестве примеров приведите как органические, так и неорганические вещества.
10. На конкретных примерах поясните, что такое изомерия.
11. Приведите примеры из курса неорганической химии, которые доказывают, что свойства веществ зависят от их строения, а также обратное положение.
12. Приведите примеры, подтверждающие, что в молекулах атомы или группы атомов влияют друг на друга.
13. Охарактеризуйте научное и практическое значение теории строения А. М. Бутлерова.

Глава II

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ ИЛИ ПАРАФИНЫ)¹

Повторите из главы XII § 1 и 2 (неорганическая химия).

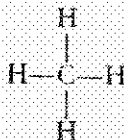
Углеводороды — органические соединения, состоящие из двух элементов — углерода и водорода.

Нам уже известно строение молекул углеводородов метана, этана, пропана, бутана (с. 144—145). В молекулах этих соединений все валентные связи углерода и водорода полностью насыщены. Вот почему эти углеводороды не способны к реакциям присоединения.

Углеводороды, которые не присоединяют водород и другие элементы, называются предельными углеводородами или алканами.

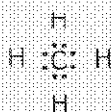
Простейшим представителем предельных углеводородов является метан CH_4 .

Строение молекулы метана. Молекулярная формула метана CH_4 , его структурная формула:



¹ **Алканы** — название предельных углеводородов по международной номенклатуре. **Парафины** — исторически сохранившееся название предельных углеводородов (лат. *paraffinis* — *малоактивный*). По сравнению с другими углеводородами они относительно менее активны.

Так как атом углерода имеет большую электроотрицательность (2,5), чем водород (2,1) (I, с. 123), то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода. Поэтому электронную формулу метана следует изобразить так:



О том, как происходит образование химических связей в молекуле метана перекрыванием электронных облаков и почему молекула метана имеет тетраэдрическое строение, объяснено на странице 56. Здесь только добавим, что взаимодействие электронных облаков неодинаковой формы, в результате которого образуются электронные облака одинаковой (выравненной) формы, принято называть *гибридизацией* (рис. 107, с. 55). При образовании молекулы метана взаимодействуют три *s*-электронных облака с одним *p*-электронным облаком. В результате возникают четыре одинаковой формы (гибридизированных) электронных облака (рис. 108, с. 56). Так как в этом случае в гибридизации участвуют один *s*-электрон и три *p*-электрона, то такой ее вид называется *sp³-гибридизацией*.

Гомологический ряд метана. Существуют много углеводородов, сходных с метаном, т. е. гомологов метана (греч. «гомолог» — *сходный*). В их молекулах имеются два, три, четыре и более атомов углерода. *Каждый последующий углеводород отличается от предыдущего группой атомов CH₂*. Например, если мысленно к молекуле метана добавить группу CH₂ (группу CH₂ называют *гомологической разностью*), то получается следующий

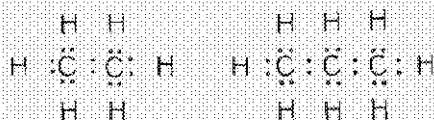
Таблица 76. Предельные углеводороды

Формула	Название	Температура кипения, д. °С	Состояние при нормальных условиях	Радикал	Название радикала
CH ₄	Метан	— 161,6	Газы	CH ₃ —	Метил
C ₂ H ₆	Этан	— 88,6		C ₂ H ₅ —	Этил
C ₃ H ₈	Пропан	— 42,1		C ₃ H ₇ —	Пропил
C ₄ H ₁₀	Бутан	— 0,5		C ₄ H ₉ —	Бутил
C ₅ H ₁₂	Пентан	+ 36,07		C ₅ H ₁₁ —	Пентил
C ₆ H ₁₄	Гексан	+ 68,7	Жидкости	C ₆ H ₁₃ —	Гексил
C ₇ H ₁₆	Гептан	+ 98,5		C ₇ H ₁₅ —	Гептил
C ₈ H ₁₈	Октан	+ 125,6		C ₈ H ₁₇ —	Октил
C ₉ H ₂₀	Нонан	+ 150,7		C ₉ H ₁₉ —	Нонил
C ₁₀ H ₂₂	Декан	+ 174,0		C ₁₀ H ₂₁ —	Децил

углеводород ряда метана — этан C_2H_6 и т. д. Формулы углеводородов ряда метана даны в таблице 76.

Если число атомов углерода в молекуле принять за n , то состав предельных углеводородов можно выразить общей формулой C_nH_{2n+2} .

Электронное и пространственное строение предельных углеводородов. Электронное и пространственное строение других представителей предельных углеводородов сходно со строением молекулы метана. Например, электронные формулы этана и пропана следующие:



В молекуле этана C_2H_6 химическая связь образуется между двумя атомами углерода перекрыванием двух гибридных электронных облаков (рис. 133).

Так как гибридные электронные облака атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то при образовании молекулы пропана C_3H_8 направление химической связи между вторым и третьим атомами углерода не может совпадать с направлением связи между первым и вторым атомами углерода.

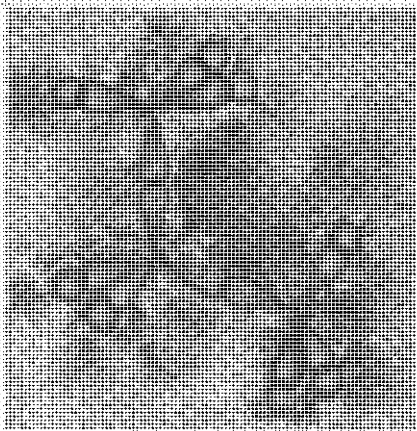


Рис. 134. Направления химических связей в молекуле пропана.

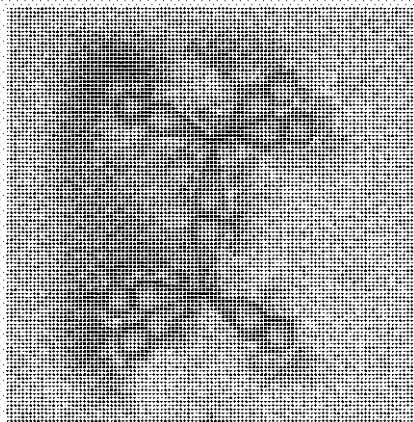


Рис. 133. Образование молекулы этана перекрыванием двух гибридных электронных облаков атомов углерода.

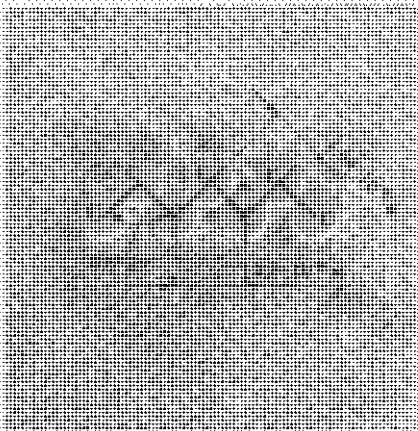


Рис. 135. Зигзагообразная форма углеродной цепи.

Образуется угол $109^{\circ}28'$ (рис. 134). Такие же углы существуют между четвертым, пятым и другими атомами углерода. Углеродная цепь поэтому принимает *зигзагообразную форму* (рис. 135), но при изображении формул эти углы не показывают ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ и т. д.).

Ответьте на вопросы 1—5 (с. 154).

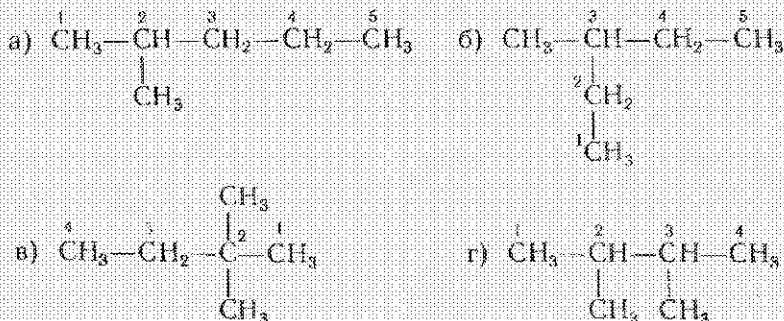
Изомерия и номенклатура. Так как углеводородов (в том числе предельных) очень много, то для них международным союзом теоретической и прикладной химии принята специальная номенклатура¹. Чтобы пользоваться ею, необходимо более подробно познакомиться с понятием «радикал» и явлением изомерии.

В таблице 76 даны формулы десяти первых предельных углеводородов. Если мысленно вычесть из их формул по одному атому водорода, то получаются группы атомов, которые называют *радикалами*. Названия радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем изменения суффикса *-ан* на *-ил*. Например: метил $\text{CH}_3\text{—}$, этил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$, пропил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, бутил $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ и т. д. С радикалами предельных углеводородов мы будем встречаться при дальнейшем изучении курса органической химии.

Многочисленность углеводородов объясняется явлением изомерии (с. 145). С возрастанием числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко увеличивается. Так, например, у бутана их 2, у пентана — 3, у гексана — 5, а у декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — уже 75.

Для составления названий предельных углеводородов с разветвленной цепью принимают, что во всех молекулах атомы водорода замещены различными радикалами. Для определения названия данного углеводорода придерживаются определенного порядка.

1. Выбирают в формуле наиболее длинную углеродную цепь и символы атомов углерода в ней нумеруют, начиная с того конца цепи, где ближе разветвление:



¹ International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно ИУПАК (ЮПАК).

2. Называют радикалы (начиная с простейшего) и при помощи цифр указывают их место у нумерованных атомов углерода. Если у одного и того же атома углерода находятся два одинаковых радикала, тогда номер повторяют дважды. Число одинаковых радикалов указывают при помощи чисел на греческом языке (ди—два, три—три, тетра—четыре и т. д.) (см. формулы в первом пункте):

- а) 2-метил...
- б) 3-метил...
- в) 2,2-диметил...
- г) 2,3-диметил...

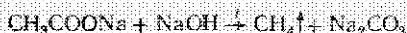
3. Полное название данному углеводороду дают по числу атомов углерода в нумерованной цепи:

- а) 2-метилпентан
- б) 3-метилпентан
- в) 2,2-диметилбутан
- г) 2,3-диметилбутан

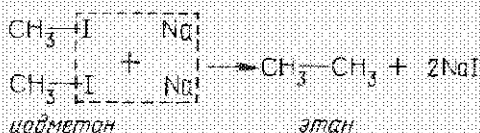
Ответьте на вопросы 6—9 (с. 154—155).

Нахождение в природе. Простейший представитель предельных углеводородов — метан — образуется в природе в результате разложения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Этим объясняется появление пузырьков газа в заболоченных водоемах. Иногда метан выделяется из каменноугольных пластов и накапливается в шахтах. Метан составляет основную массу природного газа (80—97%). Он содержится и в газах, выделяющихся при добыче нефти. В состав природного газа и нефтяных газов входят также этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и некоторые другие. Газообразные, жидкие и твердые предельные углеводороды содержатся в нефти.

Получение. В лаборатории метан получают при нагревании ацетата натрия CH_3COONa с твердым гидроксидом натрия:



Этан и другие предельные углеводороды с более длинной углеродной цепью можно получить при взаимодействии галогенопроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием:



Первым эту реакцию в 1870 г. осуществил французский химик А. Вюрц (реакция Вюрца).

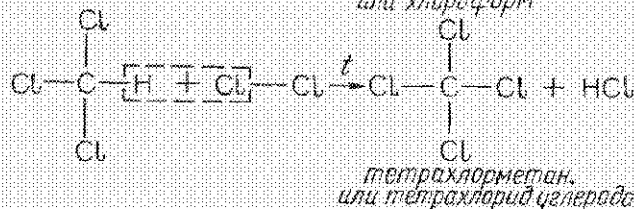
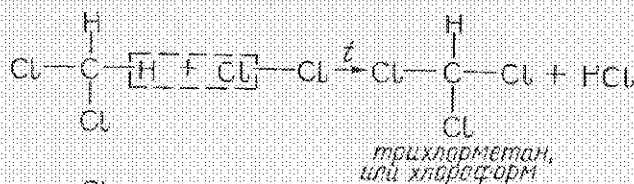
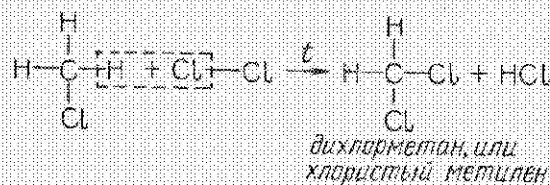
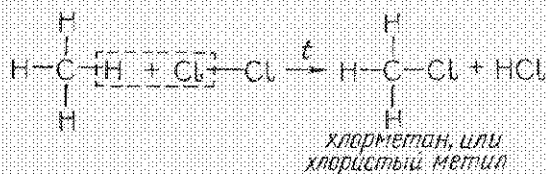
Смесь различных предельных углеводородов получают, нагревая уголь в атмосфере водорода, при высокой температуре и давлении. Эту смесь используют в качестве жидкого топлива в двигателях, а также как ценное сырье в органическом синтезе.

Ответьте на вопросы 10 и 11 (с. 155).

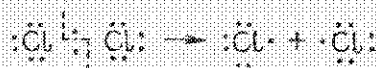
Физические свойства. Метан — газ без цвета и запаха, почти в два раза легче воздуха, мало растворим в воде. Этан, пропан, бутан при нормальных условиях — газы, от пентана до пентадекана — жидкости, а следующие гомологи — твердые вещества (табл. 76). Пропан и бутан под давлением могут находиться в жидком состоянии и при обыкновенной температуре.

Как видно по данным таблицы, с увеличением относительных молекулярных масс предельных углеводородов закономерно повышаются их температуры кипения и плавления.

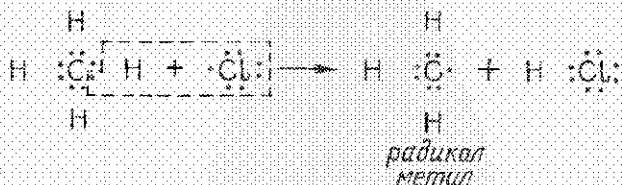
Химические свойства. 1. Наиболее характерными реакциями предельных углеводородов являются реакции замещения. Так, например, при освещении метан реагирует с хлором (при сильном освещении может произойти взрыв):



Фактически реакции предельных углеводородов с галогенами происходят более сложно. При поглощении световой энергии молекулы хлора распадаются на атомы:



Атомы хлора с одним неспаренным электроном химически очень активны. При их столкновении с молекулой метана происходит реакция, в результате которой образуется свободный химически очень активный радикал метил:



Его активность тоже объясняется наличием неспаренного электрона (неиспользованной валентности).

Частицы, имеющие неспаренные электроны и обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называются свободными радикалами.

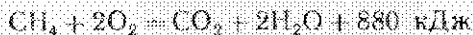
Из вышесказанного видно, что реакция метана с хлором протекает по свободнорадикальному механизму. Радикал метил (который существует лишь несколько тысячных долей секунды) реагирует с другой молекулой хлора, разрывает в ней связи между атомами и отщепляет свободные атомы хлора с неспаренными электронами. Таким образом рождаются новые химически активные частицы, которые вызывают дальнейшие превращения.

Реакции, в результате которых происходит цепь последовательных превращений, называются цепными реакциями.

В разработке теории цепных реакций большую роль сыграли труды академика, лауреата Нобелевской премии Н. Н. Семёнова.

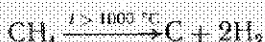
Аналогично реагируют с хлором этан, пропан и другие предельные углеводороды. Образовавшиеся вещества называются галогенопроизводными. Многие из них используются в качестве растворителей. Так как предельные углеводороды реагируют с галогенами только при повышенной температуре или под воздействием света, бромную воду при обычной температуре они не обесцвечивают.

2. Все предельные углеводороды горят с образованием оксида углерода (IV) и воды. Метан горит бесцветным пламенем, с выделением теплоты:



Смесь метана с кислородом (в объемном отношении 1:2) или с воздухом (1:10) при поджигании сгорает со взрывом. Взрыв может происходить и при других объемных соотношениях смеси предельных углеводородов с воздухом. Поэтому смеси метана, этана, пропана и бутана с воздухом очень опасны. Они иногда могут образоваться в каменноугольных шахтах, в заводских котельных, в мастерских и в жилых помещениях.

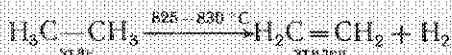
3. При сильном нагревании (выше 1000°C) без доступа воздуха предельные углеводороды разлагаются:



Если метан нагреть до более высокой температуры (1500°C), то реакция происходит так:

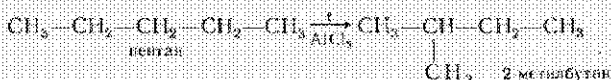


Эта реакция *дегидрирования* (отщепление водорода) имеет большое промышленное значение, так же как и дегидрирование других предельных углеводородов, в том числе этана C_2H_6 :



Этилен широко используется в производстве спирта, синтетических каучуков и других веществ.

4. Углеводороды нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании подвергаются реакциям изомеризации и превращаются в углеводороды разветвленного строения:



Ответьте на вопросы 12–16 (с. 155). Решите задачи 1–3 (с. 156).

Применение метана очень разнообразно (рис. 136). В виде природного газа метан широко используется в качестве топлива.

Большое практическое значение имеют и хлорпроизводные метана. Например, хлорметан CH_3Cl — газ, который легко сжигается и при последующем испарении поглощает большое количество теплоты. Поэтому он применяется в холодильных установках. Дихлорметан CH_2Cl_2 , трихлорметан (хлороформ) CHCl_3 и тетрахлорметан (тетрахлорид углерода) CCl_4 — жидкости, которые используются в качестве растворителей. Трихлорметан (хлороформ) и триiodметан (иодоформ) применяются в медицине. Так как тетрахлорметан при испарении образует тяжелые пары, которые изолируют горящий предмет от доступа кислорода воздуха, то его применяют для тушения пожаров.

Ответьте на вопрос 17 и выполните упражнение 18 (с. 156). Решите задачи 4–5 (с. 156).

1. Как расположены электроны по энергетическим уровням и подуровням в атоме углерода? Почему в атоме углерода возможно распаривание 2s-электронов и какова у них форма электронных облаков?

2. Изобразите электронные формулы метана и этана. Поясните, как образуются химические связи в молекулах этих веществ перекрыванием соответствующих электронных облаков.

3. Доказано, что у метана тетраэдрическая форма строения молекул. Как этот экспериментальный факт объясняет учение о формах электронных облаков и их гибридизации?

4. Какие соединения называются предельными углеводородами? Приведите примеры.

5. Какие вещества называются гомологами? Приведите примеры.

6. Что называется радикалами? Напишите формулы и названия радикалов, которые можно вывести из первых шести предельных углеводородов.

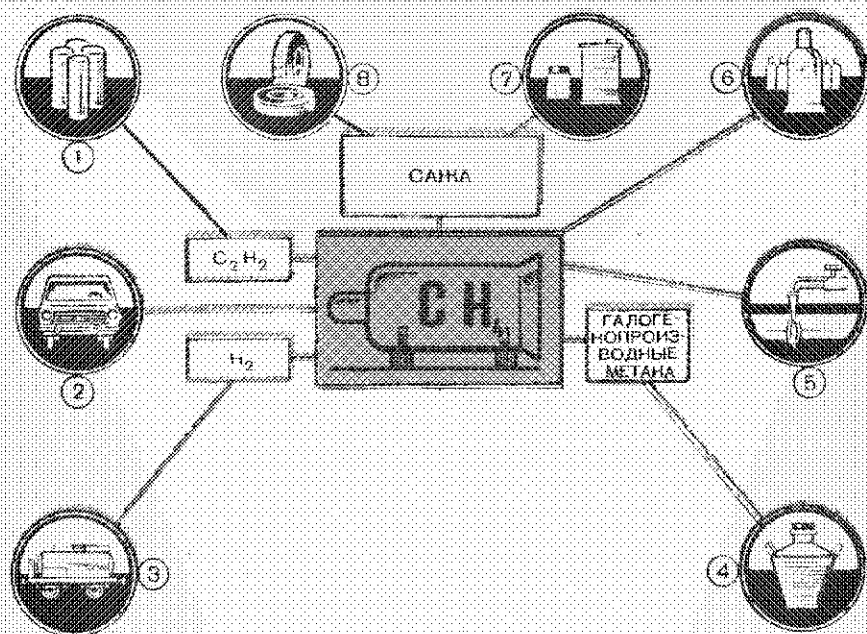
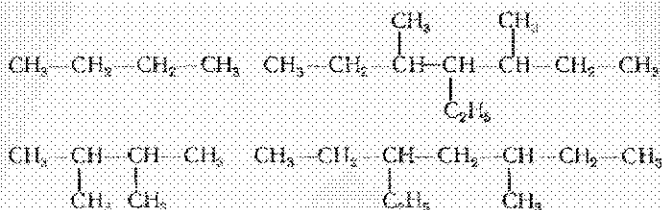


Рис. 136. Применение метана и его соединений.

1 — получение синтетического каучука; 2 — горючее для двигателей внутреннего сгорания; 3 — получение синтетического бензина; 4 — растворителей; 5 — при резке и сварке металлов; 6 — топливо; 7 — получение типографской краски; 8 — резина.

7. Напишите сокращенные структурные формулы и названия всех возможных изомеров гексана.

8. Приведите названия предельных углеводородов, которые имеют следующие формулы:



9. Изобразите структурную формулу 2,2,4-триметилпентана.

10. Где и в каком виде предельные углеводороды встречаются в природе?

11. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить предельные углеводороды.

12. Охарактеризуйте физические свойства предельных углеводородов.

13. Какие химические свойства свойственны предельным углеводородам? Напишите уравнения последовательного хлорирования этана.

14. Как опытным путем можно отличить метан от водорода?

15. Поясните, при каких условиях происходит дегидрирование: а) метана; б) этана. Напишите уравнения соответствующих реакций и поясните, какое значение имеют эти реакции на практике.

16. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: $\text{C} + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

17. Для каких практических целей используются предельные углеводороды?
 18. Составьте конспект ответа, характеризующего метан, этан и пропан (см. I, с. 43).

1. Вычислите, во сколько раз пропан легче или тяжелее воздуха. Какова масса 1 л пропана при нормальных условиях?

2. Сколько по объему образуется оксида углерода (IV) при сжигании:
 а) 5 м³ этана; б) 5 кг этана (п. у.)?

3. Какой объем кислорода и воздуха потребуется для сжигания 67,2 м³ бутана?

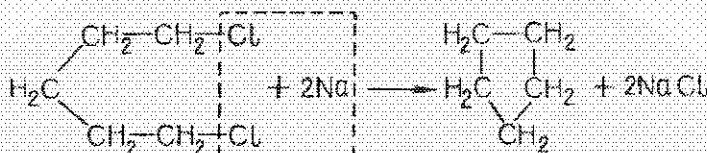
4. Вычислите, сколько хлора в литрах и в граммах потребуется, чтобы получить 202 г хлорметана.

5. Какой объем воздуха потребуется, чтобы сжечь 50 м³ газа, содержащего в объемных долях 90% метана, 5% этана, 3% оксида углерода (IV) и 2% азота?

Глава III

ЦИКЛОПАРАФИНЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ)

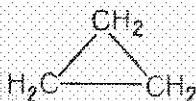
В отличие от ранее рассмотренных предельных углеводородов, в молекулах которых все углеродные атомы образуют открытые цепи, имеются углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). Так, например, при действии на 1,5-дихлорпентан активным металлом цепь углеродных атомов замыкается, и образуется циклический углеводород циклопентан:



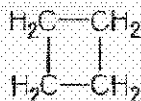
1,5-дихлорпентан

циклопентан

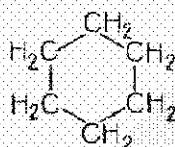
Известны циклопарафины, молекулы которых состоят из трех, четырех и шести атомов углерода:



циклопропан

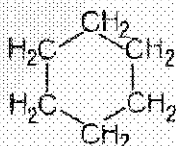


циклобутан

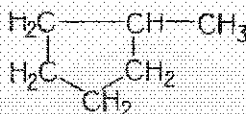


циклогексан

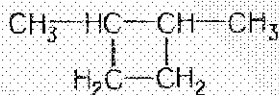
У циклопарафинов возможна изомерия. Например, молекулярной формуле C₆H₁₂ соответствуют несколько веществ — изомеров; изомерия этих соединений связана с наличием боковых углеводородных цепей:



циклогексан



метилциклопентан



диметилциклобутан

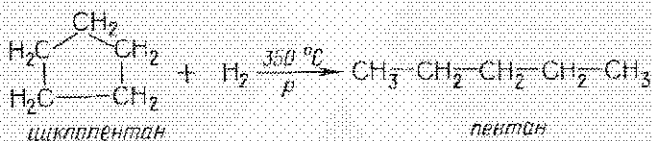
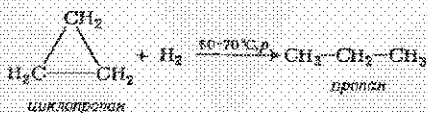
Общая формула циклопарафинов C_nH_{2n} .

Нахождение в природе. Циклопарафины главным образом находятся в составе некоторых нефтей. Отсюда и другое название циклопарафинов — *нафтенy*. Пяти- и шестичленные циклопарафины были впервые выделены из нефти и изучены профессором Московского университета В. В. Марковниковым.

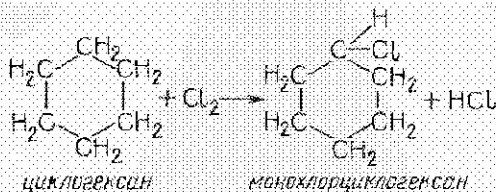
Получение. Как уже было сказано, в лаборатории циклопарафины получают из дигалогенпроизводных предельных углеводородов, действуя на них активными металлами. Циклопарафины можно выделить и из нефти.

Физические свойства. Циклопропан и циклобутан при нормальных условиях — газы, а циклопентан и циклогексан — жидкости. Циклопарафины в воде практически не растворяются.

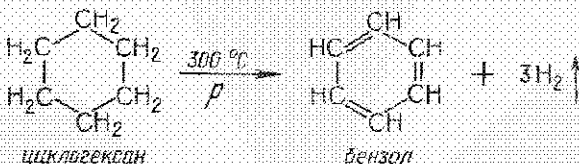
Химические свойства. У циклопарафинов, как и у предельных углеводородов, все связи насыщены, однако, в отличие от последних, они способны к реакциям присоединения. Это объясняется тем, что связи между атомами углерода в цикле могут разорваться. В результате образуются свободные связи, способные присоединять атомы водорода и других элементов. Соединения с малыми циклами легче вступают в реакции присоединения, чем их аналоги с большими циклами. Так, например, реакция гидрирования (присоединение водорода) происходит при различной температуре у разных циклопарафинов:



Для соединений с большими циклами характерны реакции замещения. В этом отношении они сходны с парафинами. Например, циклогексан с хлором реагирует так:



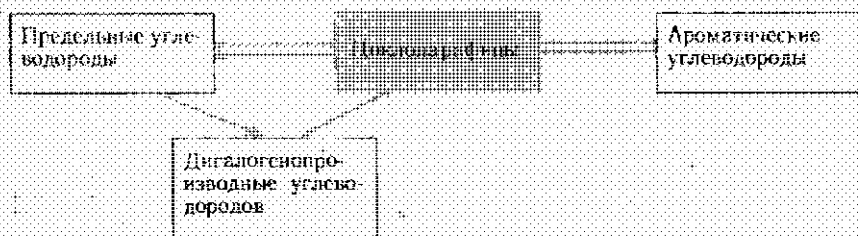
Циклопарафины подвергаются и реакциям дегидрирования (отщепление водорода), например:



Применение. Из циклопарафинов практическое значение имеют циклогексан, метилциклогексан и некоторые другие. В процессе ароматизации нефти эти соединения превращаются в бензол, толуол и другие вещества, которые широко используются для синтеза красителей, медикаментов и т. д. (с. 186). Циклопропан применяют для наркоза.

Генетическая связь циклопарафинов с другими классами органических соединений показана на схеме 45.

Схема 45

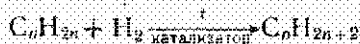


Отвечьте на вопросы 1—7.

1. Какие углеводороды относятся к циклопарафинам и почему их так называют? Почему циклопарафины иногда называют нафтенами?
2. Сколько различных циклопарафинов соответствуют молекулярной формуле C_6H_{10} ? Изобразите их структурные формулы и напишите названия.
3. Где циклопарафины встречаются в природе и при помощи каких реакций их можно получить? Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить: а) циклобутан из бутана; б) бутан из циклобутана; в) оксид углерода (IV) из циклопропана; г) бензол из гексана.
5. Напишите уравнения полного сгорания циклопропана и циклогексана.
6. Согласно схеме 45 составьте уравнения химических реакций.
7. Составьте конспект ответа, характеризующего циклопропан, циклобутан и циклогексан (см. I, с. 43).

Глава IV НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} . Они полностью насыщены атомами водорода. В молекулах непредельных углеводородов число атомов водорода всегда меньше. В зависимости от насыщенности молекул непредельных углеводородов атомами водорода их состав можно выразить при помощи следующих общих формул: C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} . Эти соединения относительно легко могут присоединять атомы водорода:



Непредельные соединения, состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n} (такой же, как у циклопарафинов), относятся к углеводородам **этиленового ряда**, так как их простейший представитель этилен C_2H_4 . Углеводороды, состав которых

выражается общей формулой C_nH_{2n-2} , принадлежат к углеводородам *ацетиленового ряда*, так как простейший представитель этого ряда ацетилен C_2H_2 . Такая же общая формула и у *диеновых углеводородов*. Для всех этих соединений характерны двойные и тройные связи (табл. 77).

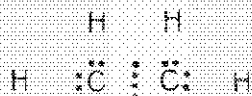
Таблица 77

Углеводороды	Характеристика веществ		
	общая формула	представитель	число связей
Ряд этилена	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array}$ этилен	Одна двойная связь
Диеновые углеводороды	C_nH_{2n-2}	$\begin{array}{c} H & & H & & H \\ & \backslash & / & & \backslash & / \\ & C = C - C = C \\ & & & & & \backslash \\ H & & H & & H & H \end{array}$ бутадиен	Две двойные связи
Ряд ацетилена	C_nH_{2n-2}	$H - C \equiv C - H$ ацетилен	Одна тройная связь

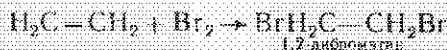
§ 1. Этилен. Гомологи этилена

Углеводороды ряда этилена по международной номенклатуре называют *алкенами*.

Строение молекул этилена. Электронная формула этилена следующая:



Экспериментально доказано, что в молекулах этилена и других углеводородов этого ряда одна из двойной связи относительно легко разрывается, а вторая является более прочной. Так, например, если пропустить этилен через бромную воду, то происходит его *обесцвечивание* в результате присоединения атомов брома:



Почему в молекуле этилена одна из двойной связи между атомами углерода является менее прочной? Ответить на этот вопрос можно, основываясь на современных представлениях о σ - и π -связях (1, с. 126). Следует также вспомнить, что в атоме углерода в результате распаривания $2s$ -электронов на наружном энергетическом уровне имеются как s -, так и p -электроны, облака которых могут подвергаться гибридизации (с. 148).

В молекуле этилена подвергаются гибридизации один s - и два p -электронные облака атомов углерода (sp^2 -гибридизация). Таким образом каждый атом углерода имеет по три (всего —

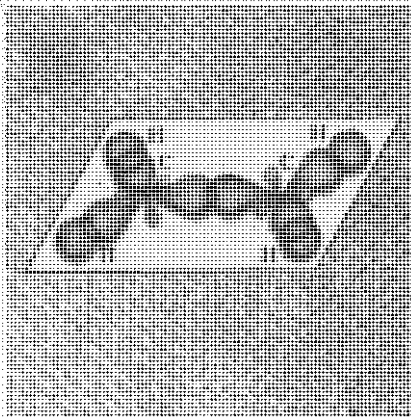


Рис. 137. Образование σ -связи в молекуле этилена.

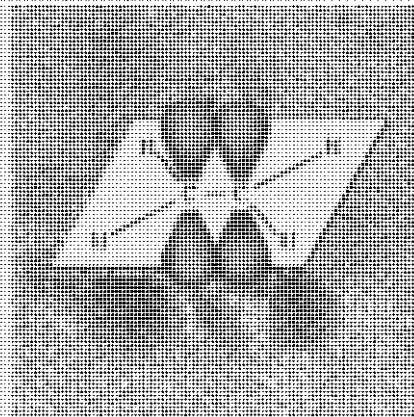


Рис. 138. Образование π -связи в молекуле этилена.

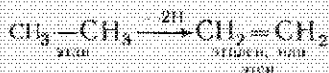
шесть) гибридных электронных облаков (рис. 137) и по одному (всего — два) негибризованным p -облакам. Два из гибризованных электронных облаков атомов углерода взаимно перекрываются и образуют между атомами углерода σ -связь. Остальные четыре гибризованных электронных облака атомов углерода перекрываются в той же плоскости с четырьмя s -электронными облаками атомов водорода и также образуют четыре σ -связи. Негибризованные два p -электронные облака атомов углерода взаимно перекрываются в плоскости, которая расположена перпендикулярно плоскости σ -связей, т. е. образуется одна π -связь (рис. 138). Следовательно, в молекуле этилена между атомами углерода имеется одна σ - и одна π -связь. В углеродных соединениях π -связь значительно слабее, чем σ -связь. Под воздействием реагентов π -связь легко разрывается.

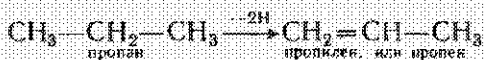
Легко понять, что в молекулах предельных углеводородов атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ -связи. Если же между атомами углерода существует не только σ -связь, но и π -связь, то такое вращение без разрыва σ -связи невозможно.

Ответьте на вопросы 1—3 (с. 169).

Изомерия и номенклатура. Формулы углеводородов ряда этилена можно вывести из соответствующих формул предельных углеводородов.

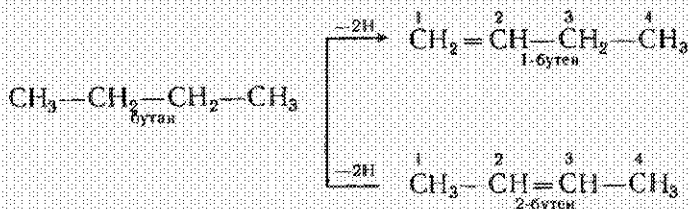
Названия углеводородов ряда этилена образуют путем изменения суффикса *-ан* соответствующего предельного углеводорода на *-ен* или *-илен*:



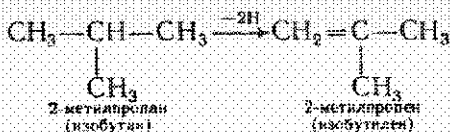


У углеводородов ряда этилена *изомерия проявляется не только в строении углеродного скелета, как у предельных углеводородов, но и в положении двойной связи в молекуле.*

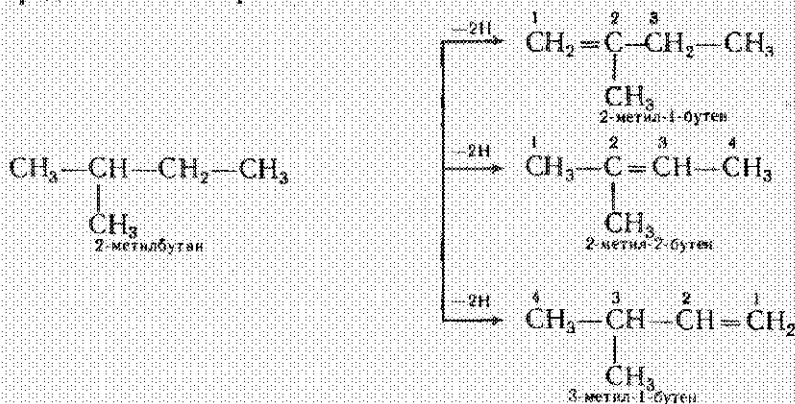
Так, например, от формулы нормального бутана можно вывести формулы двух непредельных изомеров. Чтобы их назвать, атомы углерода нумеруют, начиная с того конца цепи, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи обозначают в начале названия номером того углеродного атома, от которого она начинается:



От формулы 2-метилпропана (изобутана) можно вывести формулу одного непредельного изомера:



От формулы 2-метилбутана можно вывести формулы трех непредельных изомеров:



Химические и структурные формулы простейших гомологов этилена даны в таблице 78.

У этиленовых углеводородов возможна также *пространственная изомерия*. Так, например, из-за двойной связи в молекулах

2-бутена группа $=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ не может свободно вращаться вокруг своей оси. Поэтому метильные группы в пространстве могут располагаться в двух разных положениях. Если замещающие группы в молекуле изомера находятся по одну сторону двойной связи, то его называют *цис-изомером*, а если по разные стороны — *транс-изомером*¹ (табл. 78).

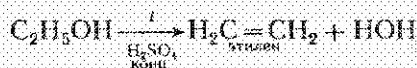
Таблица 78. Простейшие гомологи этилена

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен (этен)
C_3H_6	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропилен (пропен)
C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Бутен
C_4H_8	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$	2-Бутен (<i>цис-форма</i>)
C_4H_8	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{matrix}$	2-Бутен (<i>транс-форма</i>)
C_5H_8	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{CH}_3 & & \text{H} \end{matrix}$	2-Метилпропен

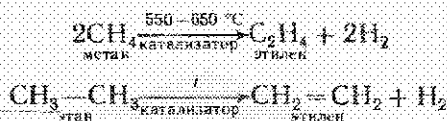
В отличие от известных нам видов изомерии (изомерия углеродного скелета и положения двойной связи), в этом случае наблюдается различное размещение в пространстве атомов или атомных групп. Такой вид изомерии называется *пространственной* или *стереоизомерией*. Она возможна у непредельных углеводородов, в составе которых есть разные атомы или группы атомов. Поэтому у этилена нет пространственной изомерии.

Ответьте на вопросы 4—6 (с. 169).

Получение. 1) Этилен в лаборатории получают при нагревании смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой:



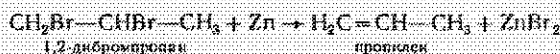
2) Углеводороды ряда этилена можно получить также дегидрированием предельных углеводородов:



¹ От лат. *cis* — на этой стороне, *trans* — через, на другой стороне.

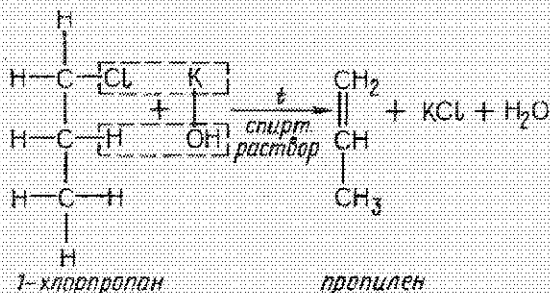
3) На производстве этилен получают из природного газа и в процессе крекинга нефти (с. 191 и 194).

4) Углеводороды ряда этилена можно получить при взаимодействии дигалогенопроизводных предельных углеводородов с металлами.



Если атомы галогенов находятся не у соседних атомов углерода, то могут образоваться циклопарафины (с. 156).

5. При действии спиртовых растворов щелочей на галогенопроизводный отщепляется галогеноводород и образуется углеводород с двойной связью:

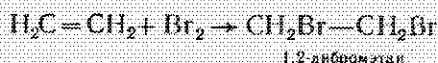


Ответьте на вопрос 7 (с. 169). Решите задачу 1 (с. 169).

Физические свойства. Этилен — бесцветный газ, почти без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде. Пропилен и бутены (бутилены) при нормальных условиях также газообразны, от пентена C_5H_{10} до октадецена $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ углеводороды находятся в жидком состоянии, а начиная с нонадецена $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ — в твердом.

Химические свойства. Химические свойства этилена и его гомологов в основном определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для них характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

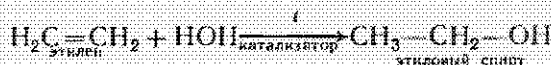
1. Реакции присоединения. 1) Этилен и его гомологи взаимодействуют с галогенами. Так, например, они обесцвечивают бромную воду:



2) Аналогично происходит присоединение водорода (гидрирование этилена и его гомологов):

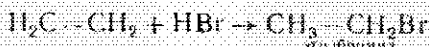


3) В присутствии серной или ортофосфорной кислоты и других катализаторов этилен присоединяет воду (реакция гидратации):



Этой реакцией пользуются для получения этилового спирта в промышленности.

4) Этилен и его гомологи присоединяют также галогеноводороды:

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$$


XY型: 100% 雄株

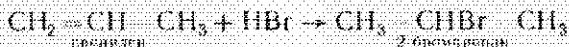


77. 19. 18. 19. 20. 21. 22.

Этилхлорид применяют в медицине для местной анестезии.

Пропилен и последующие углеводороды ряда этилена реагируют с галогеноводородами согласно правилу В. В. Марковникова:

Водород присоединяется к наиболее, а атом галогена — к наименее гидрированному атому углерода:



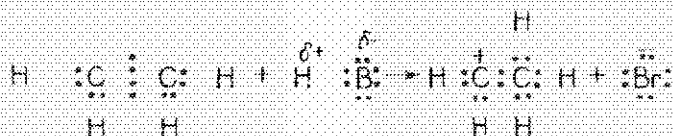
· 社會公益研究 ·

2. **630245, 65376241**

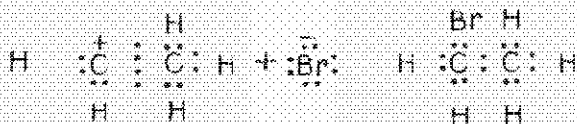
При изучении реакции замещения, в которых участвуют предельные углеводороды, мы убедились, что они протекают по свободнорадикальному механизму (с. 153). Теперь выясним, по какому механизму протекают реакции присоединения, характерные для непредельных углеводородов. В качестве примера рассмотрим взаимодействие этилена и пропилена с бромоводородом.

Как известно, ковалентная связь в молекуле бромоводорода является полярной. Атом водорода в ней имеет частичный положительный заряд, а атом брома — частичный отрицательный заряд. При взаимодействии электроны σ -связи непредельного углеводорода притягивают к себе положительно заряженный атом водорода и отталкивают отрицательно заряженный атом брома. Общая электронная пара полностью переходит к атому брома. В результате образуется положительно заряженный ион водорода H^+ и отрицательно заряженный ион брома Br^- . В данном случае разрыв ковалентной связи в молекуле бромоводорода осуществляется по ионному механизму.

Изменения происходят и в молекуле этилена. Вступая во взаимодействие с электронами π -связи этого углеводорода, ион водорода H^+ присоединяется к одному из атомов углерода; в результате сдвига электронов π -связи один атом углерода приобретает положительный заряд:

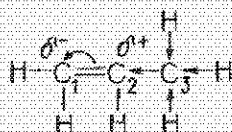


Ион брома присоединяется к тому атому углерода, который приобрел положительный заряд:



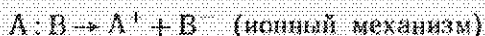
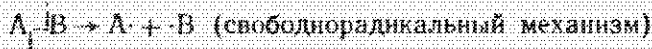
Следовательно, присоединение галогеноводородов к непредельным соединениям идет по *ионному механизму*.

С точки зрения ионного механизма сущность правила В. В. Марковникова для взаимодействия пропилена с бромоводородом объясняется следующим образом: в молекуле пропилена в результате сдвига электронной плотности второй атом углерода, который связан с метилрадикалом, заряжен более положительно, чем первый:

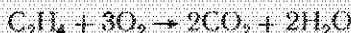


Значение электроотрицательности у атомов углерода больше, чем у атомов водорода (I, с. 123). Поэтому атом углерода метильной группы в результате сдвига электронной плотности от трех атомов водорода приобретает относительно больший отрицательный заряд, чем другие атомы углерода. Этот избыточный отрицательный заряд смещает подвижные π -электронные облака от второго к первому атому углерода (как показано в схеме). В результате такого сдвига первый атом углерода (C_1) приобретает больший отрицательный заряд (δ^-), а второй атом углерода (C_2) по сравнению с ним становится более положительным (δ^+). В результате атом водорода (более положительный) присоединяется к атому углерода (более отрицательному), а галоген (более отрицательный) — к атому углерода (более положительному).

Многие химические реакции, в которых участвуют органические вещества, протекают либо по свободнорадикальному, либо по ионному механизму. Во всех этих реакциях происходит разрыв одних связей и образование новых. Разрыв связей в общем виде можно изобразить так:

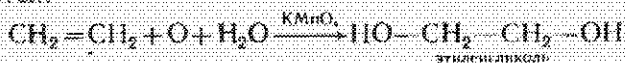


2. Реакции окисления. 1) *Этилен и его гомологи способны гореть в воздухе:*



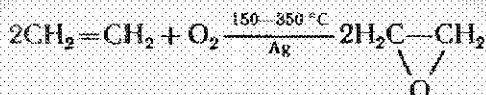
С воздухом этилен и его газообразные гомологи образуют взрывчатые смеси.

2) *Этилен и его гомологи легко окисляются, например кислотом перманганата калия. При этом раствор последнего обесцвечивается:*



Этиленгликоль широко применяется для производства трудно-замерзающих жидкостей — антифризов, а также синтетического волокна лавсана, взрывчатых веществ и др.

3) Большое промышленное значение имеет частичное окисление этилена кислородом воздуха:



Оксид этилена используют для синтеза разных органических веществ, для производства уксусного альдегида, синтетических моющих средств, лаков, пластмасс, синтетических каучуков и волокон, косметических препаратов и многих других ценных продуктов.

3. Реакции полимеризации. При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализаторов молекулы этилена соединяются друг с другом вследствие разрыва двойной связи. В упрощенном виде такую реакцию можно выразить так:



Полиэтилен (политен) — соединение с массой, выражаемой десятками и сотнями тысяч атомных единиц массы.

Процесс соединения многих одинаковых молекул в более крупные называется реакцией полимеризации.

Полимеризацией этилена и его гомологов (с. 167) получают полиэтилен, полипропилен и многие другие.

Применение этилена показано на рисунке 139.

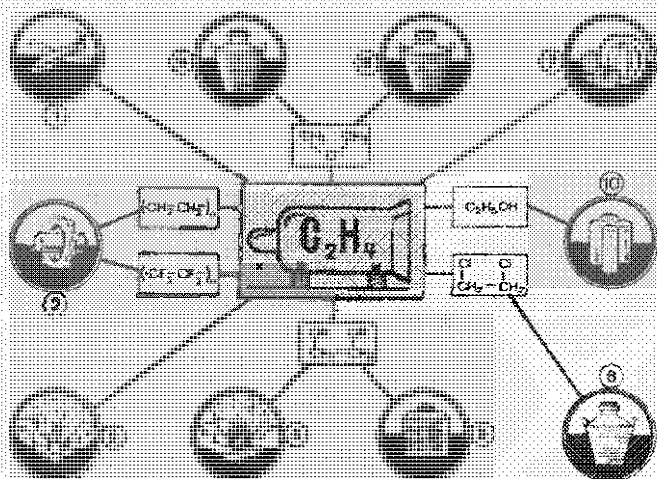


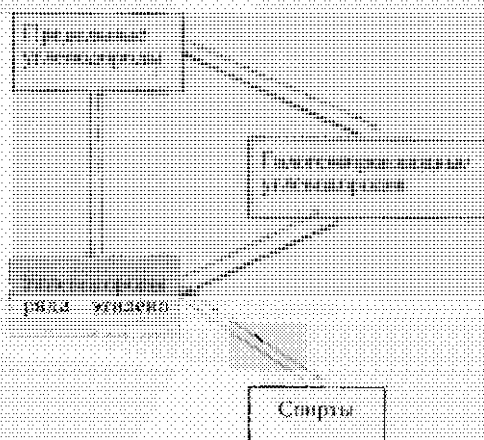
Рис. 139. Применение этилена и его соединений:

1 — получение горючего с высоким октановым числом; 2 — пластмасс; 3, 4 — взрывчатых веществ; 5 — антифризов; 6, 8 — растворителей; 7 — для ускорения созревания плодов; 9 — получение ацетальдегида; 10 — синтетического каучука.

Отвечайте на вопросы 8–13 (с. 169). Решайте задачи 2–4 (с. 169–170).

Генетическая связь углеводородов ряда этилена показана на схеме 46.

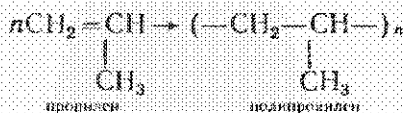
Схема 46



Выполните упражнения 14 и 15 (с. 169).

§ 2. Понятие о высокомолекулярных соединениях

Строение молекул. В предыдущем параграфе рассматривалась реакция полимеризации этилена. Эта реакция характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные или тройные связи. Например, процесс полимеризации пропилена можно схематически изобразить так:



В результате таких реакций образуются высокомолекулярные соединения, которые называются полимерами (по греч. «поли» — много, «мерос» — часть). Вещества, из которых получают полимеры, называются мономерами, а молекулы полимеров — макромолекулами (по греч. «макрос» — большой, длинный).

Буква n показывает, какое число молекул мономера взаимно соединились в процессе полимеризации; ее называют *степенью полимеризации*, а многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов — *структурными звеньями*. Например, структурные звенья полиэтилена и полипропилена такие:



Характерно, что степень полимеризации не является величиной постоянной. Так, при полимеризации этилена могут обра-

зываются макромолекулы, у которых число n колеблется от 300 до 100 000. Поэтому обычно указываемая для данного полимера относительная молекулярная масса является его средней молекулярной массой.

Рассмотрим два представителя полимеров — полиэтилен и полипропилен. Они относятся к так называемым линейным полимерам, хотя фактически имеют зигзагообразное строение (с. 149—150). Их молекулы сильно изогнуты в различных направлениях, иногда даже свернуты в клубки. В дальнейшем мы ознакомимся и с полимерами, молекулы которых разветвлены.

Получение. Еще недавно полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ получали под высоким давлением при повышенной температуре. Реализация такого производственного процесса была весьма сложной. В последнее время полимеризацию проводят при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии триэтилалюминия и хлорида титана (IV). Полученный таким путем полиэтилен плавится при более высокой температуре и обладает большей механической прочностью, так как имеет большую молекулярную массу и меньше ответвлений. Подобным образом получают и полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$.



Физические свойства. Полиэтилен значительно легче воды, его плотность примерно $0,92 \text{ г/см}^3$. Он эластичен, в тонком слое бесцветный, прозрачный, на ощупь несколько жирный, напоминающий парафин. Если кусочек полиэтилена нагреть, то уже при температуре 110°C он становится мягким и легко изменяет форму. При охлаждении полиэтилен затвердевает и сохраняет приданную ему форму.

Свойство тел изменять форму в нагретом состоянии и сохранять ее при охлаждении называют термопластичностью.

При очень сильном нагревании полиэтилен разлагается.

Полипропилен (отдельные его виды) отличается от полиэтилена более высокой температурой плавления и большей механической прочностью.

Химические свойства. Полиэтилен и полипропилен обладают свойствами предельных углеводородов. При обычных условиях эти полимеры не реагируют ни с серной кислотой, ни со щелочами¹. Они не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия даже при нагревании.

Применение. Полиэтилен и полипропилен химически устойчивы, механически прочны, поэтому их широко применяют при изготовлении оборудования в различных отраслях промышленности (аппараты, трубы, сосуды и т. д.). Они обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Полиэтилен и полипропилен в тонком слое хорошо пропускают ультрафиолетовые

¹ Концентрированная (дымящая) азотная кислота разрушает полиэтилен, особенно при нагревании.

лучи. Пленки из этих материалов используются вместо стекла в парниках и теплицах. Их применяют также для упаковки разных продуктов.

Если в молекуле этилена все атомы водорода замещены атомами фтора, то получается тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. При полимеризации последнего образуется политетрафторэтилен, или тефлон $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$, — механически прочное и химически очень стойкое вещество. Тефлон по химической устойчивости превосходит все металлы, даже золото и платину. Он выдерживает температуру до 260°C , не горит и является отличным диэлектриком.

Ответьте на вопросы 16—18.

1. Какие углеводороды называются непредельными и как их подразделяют? Напишите общие формулы непредельных углеводородов.

2. Как по экспериментальным данным можно определить молекулярную и структурную формулы этилена?

3. На основе современных представлений об электронных облаках охарактеризуйте природу химических связей в молекуле этилена и поясните, почему одна из связей менее прочная.

4. Какие виды изомерии наблюдаются у предельных и непредельных углеводородов? Приведите примеры.

5. Изобразите сокращенные структурные формулы всех углеводородов, молекулярная формула которых C_6H_{10} . Приведите названия.

6. Почему число изомеров у углеводородов ряда этилена больше, чем у предельных углеводородов? Для доказательства приведите изомеры углеводородов с молекулярными формулами C_4H_{10} и C_4H_8 .

7. Как получают этилен и углеводороды ряда этилена? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8. Какими химическими свойствами обладает этилен и его гомологи? Ответ поясните уравнениями соответствующих реакций.

9. Напишите уравнения реакций горения этилена и пропилена и их взаимодействия с бромной водой и раствором перманганата калия.

10. Как пропилен и бутены реагируют с галогеноводородами? На этих примерах объясните сущность правила В. В. Марковникова.

11. Какими двумя способами можно получить этилхлорид? Напишите уравнения соответствующих реакций.

12. Для каких целей используют этилен и пропилен?

13. Какие реакции называются реакциями полимеризации? Напишите уравнение реакции полимеризации пропилена.

14. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: а) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CO}_2$; б) $\text{CH}_3-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$.

15. Согласно схеме 46 составьте уравнения химических реакций.

16. Какие вещества называются мономерами и полимерами? На конкретных примерах поясните, чем отличается строение их молекул.

17. Охарактеризуйте свойства полиэтилена, полипропилена и тефлона. Где применяют эти полимеры?

18. Составьте комплекс ответа, характеризующего этилен, пропилен и полиэтилен (I, с. 43).

1. Вычислите: а) сколько (по объему и массе) можно получить этилена из 160 мл этилового спирта, плотность которого $0,8 \text{ г/см}^3$; б) сколько литров абсолютного (безводного) этилового спирта можно получить из 100 м³ этилена (н. у.).

2. При пропускании этилена через бромную воду масса раствора увеличилась на 7 г. Сколько литров газа вступило в реакцию и сколько граммов 1,2-дибромэтана образовалось (н. у.)?

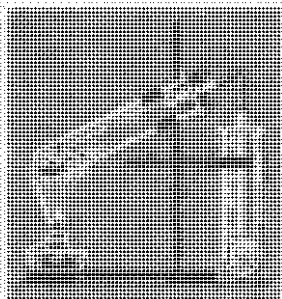


Рис. 140. Получение этилена и его взаимодействие с бромной водой.

3. Какой объем этилена (н. у.) потребуется для получения 126 кг оксида этилена, если производственные потери этилена составляют 0,1 массовую долю, или 10%?

4. Сколько воздуха (по объему) потребуется для сжигания 56 л пропилена (н. у.)?

Лабораторные опыты

Свойства полиэтилена. Поместите кусочек полиэтилена в стакан и налейте немного воды. Полиэтилен всплывает на поверхность воды и не растворяется в ней.

2. Кусочек полиэтиленовой трубки или другого изделия (но не пленки) положите на асбестированную сетку и осторожно нагрейте. При помощи стеклянной палочки измените форму изделия. В нагретом состоянии полиэтилен легко меняет свою форму.

3. Дайте кусочку полиэтилена остыть и еще раз попытайтесь изменить его форму. Форму изделия изменить не удастся.

4. Кусочек полиэтилена при помощи тигельных щипцов внесите в пламя и подожгите его.

5. Несколько мелких кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с бромной водой; б) с раствором перманганата калия. Содержимое обеих пробирок подожгите.

6. Несколько кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированным раствором азотной кислоты; в) с разбавленным раствором гидроксида натрия. Все три пробирки осторожно нагрейте.

Задания. 1. Почему полиэтилен не действует на бромную воду и не обесцвечивает раствор перманганата калия? 2. Каково отношение полиэтилена к действию кислот и щелочей?

Практическая работа 3

Получение этилена и опыты с ним. 1. В одну пробирку налейте 2–3 мл этилового спирта и осторожно добавьте 6–9 мл концентрированной серной кислоты. Затем всыпьте немного предварительно прокаленного песка, чтобы избежать толчков жидкости при кипении. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите ее в штативе (рис. 140) и осторожно нагрейте.

2. В другую пробирку налейте 2–3 мл бромной воды. Опустите газоотводную трубку до дна пробирки с бромной водой и пропустите через нее выделяющийся газ.

3. В третью пробирку налейте 2–3 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и пропустите через него газ.

4. Подожгите выделяющийся газ.

Задания. 1. Какой газ выделяется при нагревании смеси этилового спирта с серной кислотой? Что происходит при пропускании газа через бромную воду и раствор перманганата калия? Почему этилен горит более светящимся пламенем, чем метан? Напишите уравнения соответствующих реакций. 2. Чем отличаются свойства этилена от свойств предельных углеводородов?

§ 3. Дienesовые углеводороды (алкадиены)

К диеновым углеводородам относятся соединения, в молекулах которых имеются две двойные связи. Их общая формула C_nH_{2n-2} .

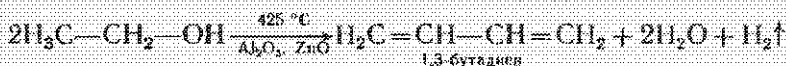
К диеновым углеводородам относятся 1,3-бутадиен (дивинил¹⁾) $CH_2=CH-CH=CH_2$ и 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)

¹ Группа атомов $CH_2=CH-$ называется *винилом*.

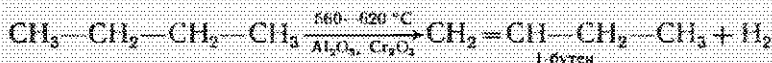
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, которые являются важными исходными веществами для получения каучуков.

Ответьте на вопрос 1 (с. 176).

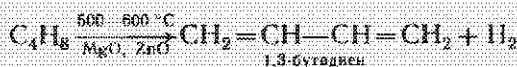
Получение. В Советском Союзе производство бутадиена началось в 1932 г. Метод получения его из этилового спирта был разработан академиком С. В. Лебедевым. По этому методу этиловый спирт одновременно подвергают дегидратации (отщеплению воды) и дегидрированию (отщеплению водорода):



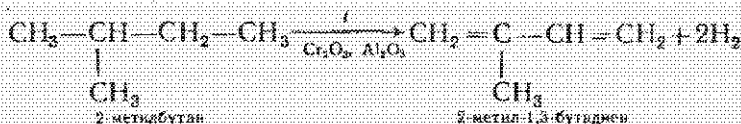
Но более перспективным методом в получении бутадиена является дегидрирование бутана, содержащегося в нефтяных газах. С этой целью бутан пропускают над нагретым катализатором:



Одновременно с 1-бутеном образуется и 2-бутен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$. Бутены подвергаются дальнейшему дегидрированию:



Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен, получают дегидрированием 2-метилбутана, который содержится в нефтяных газах и в нефти. В упрощенном виде этот процесс можно изобразить так:



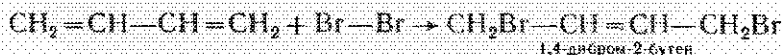
По строению молекул с изопреном очень сходен хлоропрен $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, или 2-хлор-1,3-бутадиен, который тоже имеет большое значение в производстве хлоропренового каучука.

Ответьте на вопрос 2 (с. 176). Решите задачи 1 и 2 (с. 176).

Физические свойства. 1,3-Бутадиен при нормальных условиях — газ, который сжижается при $-4,5^\circ\text{C}$. 2-Метил-1,3-бутадиен — летучая жидкость, кипящая при температуре $34,1^\circ\text{C}$.

Химические свойства. В молекулах диенов имеются двойные связи. Следовательно, эти углеводороды должны вступать в реакции присоединения. Характерно, что присоединение брома

или галогеноводорода происходит преимущественно по концам молекулы, например:

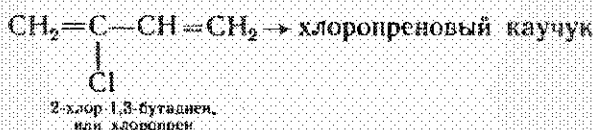
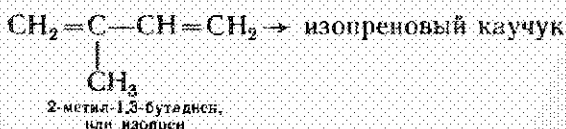
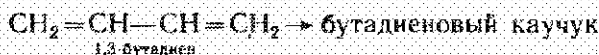


При наличии достаточного количества брома образуется 1,2,3,4-тетрабромбутан $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$.

Диеновым углеводородам свойственны также реакции полимеризации, которые имеют большое значение в производстве синтетических каучуков.

Ответьте на вопрос 3 (с. 176).

Применение диенов. Диеновые углеводороды в основном применяются для синтеза каучуков:

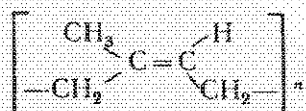


Указанные синтетические каучуки образуются в результате реакции полимеризации соответствующих мономеров.

§ 4. Каучуки

Строение молекул. Экспериментально было доказано, что главным продуктом разложения натурального каучука является 2-метил-1,3-бутадиен, или изопрен $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Следова-

тельно, макромолекулы натурального каучука состоят из остатков молекул изопрена. В настоящее время установлено строение макромолекулы натурального каучука, которое изображается формулой:



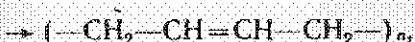
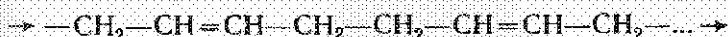
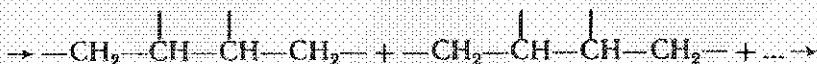
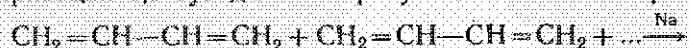
Относительная молекулярная масса натурального каучука около 15 000—500 000.

Характерно, что в макромолекуле натурального каучука группы $-\text{CH}_2-$ находятся по одну сторону двойных связей (*цис*-форма, с. 162) и что мономерные изопреновые звенья регулярно повторяются. Такое пространственное строение молекул полимеров называется *стереорегулярным*. Оказалось, что именно эта особенность строения молекул придает натуральному каучуку эластичность — способность растягиваться и сжиматься под действием внешней силы, а затем восстанавливать прежнюю форму, а также стойкость к износу. Такие свойства необходимы для получения высококачественных автомобильных и авиационных шин.

Нахождение в природе. Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых растений. Больше всего его получают из дерева гевеи, родиной которой является Бразилия.

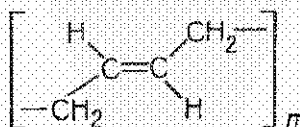
Получение. В нашей стране нет природных источников получения натурального каучука, поэтому в первые годы Советской власти встала проблема — получение синтетического каучука. Под руководством академика С. В. Лебедева впервые в мире был разработан метод промышленного производства синтетического каучука из 1,3-бутадиена (1932). Его получали из этилового спирта, исходным сырьем для которого служили зерно и картофель. В настоящее время для получения синтетических каучуков в основном используются углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и продуктах переработки нефти (с. 194—196).

Производство бутадиенового каучука основывается на полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии катализатора:



где n может достигать нескольких тысяч.

Однако оказалось, что группы $-\text{CH}_2-$ в звеньях макромолекул, в отличие от природного каучука, расположены по разные стороны двойной связи, т. е. находятся в *транс*-положении:



Впоследствии на основе изучения пространственного строения природного каучука ученым удалось решить проблему синтеза

не только дивинилового каучука, но и изопренового каучука стереорегулярного строения.

Аналогично полимеризуется 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен):



Полимеризоваться может и 2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен); в результате получается хлоропреновый каучук.

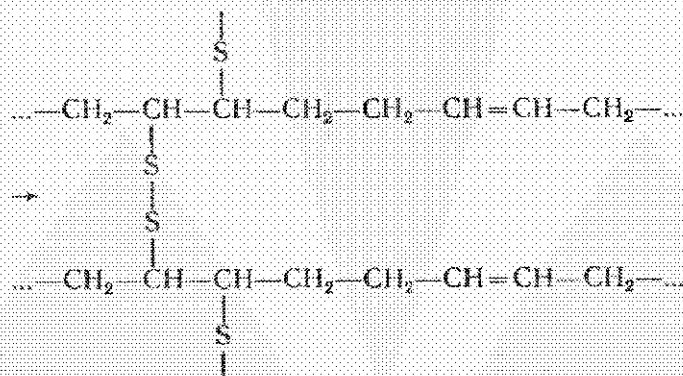
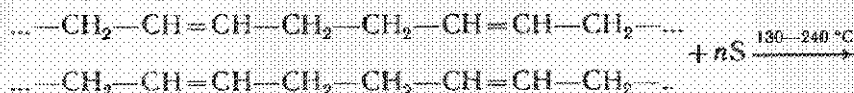
Ответьте на вопросы 4 и 5 (с. 176).

Физические свойства. Каучуки благодаря эластичности очень устойчивы к износу. Ценным свойством каучуков является также водо- и газонепроницаемость. Кроме того, они являются хорошими электроизоляторами.

Каучуки в воде практически не растворяются. В этиловом спирте их растворимость небольшая, а в сероуглероде, хлороформе и бензине они сначала набухают, а затем растворяются. Эти свойства различные синтетические каучуки проявляют в неодинаковой степени.

При повышенной температуре каучуки становятся мягкими и липкими, а на холоде — твердыми и хрупкими. При долгом хранении каучуки твердеют.

Химические свойства. В молекулах каучуков имеются двойные связи, поэтому для них характерны реакции присоединения. Так, например, если каучуки нагревают с серой (вулканизуют) до температуры 130—140°C, то атомы серы присоединяются по месту некоторых двойных связей и как бы «сшивают» молекулы друг с другом:



Перед вулканизацией каучуков в качестве наполнителей добавляют также различные красители. В результате процесса вулканизации получают резину, которая значительно прочнее невулканизированного каучука. Если к каучуку при вулканизации добавляют больше серы, чем ее требуется для образования

Таблица 79. Важнейшие виды каучуков и их применение

Название	Исходные вещества (мономеры)	Химическая формула полимера	Важнейшие свойства и применение
Бутадиеновый каучук	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-бутадиен	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ <i>нерегулярное строение</i>	Характерна водо- и газонепроницаемость. По эластичности отстает от природного каучука. Для производства кабелей, обуви, принадлежностей быта
Дивиниловый каучук ¹	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-бутадиен	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right)_n$ <i>регулярное строение</i>	По износостойчивости и эластичности превосходит природный каучук. В производстве шин
Изопреновый каучук	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2 метил-1,3-бутадиен	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array} \right)_n$ <i>регулярное строение</i>	По эластичности и износостойчивости сходен с природным каучуком. В производстве шин
Хлорпреновый каучук	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-хлор-1,3-бутадиен	$\left(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_n$	Устойчив к воздействиям высоких температур, бензинов и масел. В производстве кабелей, трубопроводов для перекачки бензинов, нефти
Бутадиенстирольный каучук	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-бутадиен $\text{CH}=\text{CH}_2$ C_6H_5 стирол	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_n$ $\left(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2- \right)_m$	Характерна газонепроницаемость, но недостаточная жароустойчивость. В производстве лент для транспортеров, автокамер

¹ Чтобы отличить этот каучук от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют дивиниловым.

резины, то получают эбонит — твердый неэластичный материал.

Применение. Важнейшие виды каучуков и их применение показаны в таблице 79.

Ответьте на вопросы 6—8.

1. Какие соединения относятся к диеновым углеводородам?
2. Какие основные способы получения диенов вы знаете? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Охарактеризуйте физические и химические свойства 1,3-бутадиена. Составьте уравнения соответствующих реакций.
4. Как ученым удалось выяснить строение макромолекул природного каучука?
5. Как получают синтетические каучуки (бутадиеновый, изопреновый, хлоропреновый)? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Чем отличаются каучуки от резины?
7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
8. Составьте конспект ответа, характеризующего 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (1, с. 43).

1. Сколько тонн 2-метил-1,3-бутадиена можно получить из 180 т 2-метил-бутана, если выход продукта составляет 0,89 массовых долей, или 89%, по сравнению с теоретическим?

2. Какой объем 1,3-бутадиена можно получить из 800 л раствора, содержащего 0,96 массовых долей, или 96%, этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$)?

Лабораторные опыты

Свойства каучука и резины. 1. Поместите в пробирку несколько кусочков каучука и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку с каучуком нагрейте и продукты разложения соберите в пробирку-приемник. Половину полученных жидких продуктов влейте в пробирку с 1—2 мл бромной воды. Оставшиеся жидкие продукты влейте в другую пробирку с раствором перманганата калия, слегка подкисленным серной кислотой.

2. В две пробирки налейте по 2—3 мл бензина. В одну из пробирок опустите кусочек резины, а в другую — такой же кусочек невулканизированного каучука. Закройте пробирки корковыми пробками и оставьте до следующего занятия. Через несколько дней можно будет убедиться, что каучук в бензине частично растворяется, а резина только набухает.

Задание. Как доказать, что в продуктах термического разложения каучука содержатся непредельные углеводороды?

§ 5. Ацетилен и его гомологи

Углеводороды ряда ацетилена по международной номенклатуре называют *алкинами*.

Строение молекул. Анализ ацетилена показывает, что в нем содержится примерно 0,923 массовых долей, или 92,3%, углерода и 0,077 массовых долей, или 7,7%, водорода. Простейшую его формулу находят так:

$$\text{C} : \text{H} = \frac{92,3}{12} : \frac{7,7}{1} = 7,7 : 7,7 = 1,1$$

Простейшей формуле ацетилена C_2H_2 соответствует молярная масса 13 г/моль. Так как плотность ацетилена по водороду 13, можно найти молярную массу ацетилена:

$$M = 2D_{H_2};$$

$$M = 2 \cdot 13 = 26$$

Следовательно, молекулярная формула ацетилена C_2H_2 . Основываясь на теории А. М. Бутлерова, можно установить строение молекулы ацетилена:



Кроме ацетилена, известно много других соединений углерода с водородом, в молекулах которых имеется *тройная связь*. Общая формула таких соединений C_nH_{2n-2} , т. е. такая же, как у диеновых углеводородов. Это значит, что изомерия может быть не только в рамках соединений одного класса, но и между соединениями различных классов. Так, например, 1,3-бутадиен $CH_2=CH-CH=CH_2$ и углеводород ряда ацетилена $CH_3-C \equiv C-CH_3$ являются представителями разных классов органических соединений, но они изомерны, так как их молекулярные формулы одинаковы — C_4H_6 .

Углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-2} в молекулах которых имеется одна тройная связь, относятся к ряду ацетилена.

Исходя из структурной и электронной формулы ацетилена $H:C:C:H$ можно предположить, что в его молекуле все связи одинаковые. Но это не так. Две связи между атомами углерода в химических реакциях разрываются гораздо легче, чем третья. Это явление можно объяснить на основе современных представлений о формах электронных облаков, их гибридизации и взаимном перекрывании.

При образовании молекулы ацетилена у каждого атома углерода гибридизуются по одному s - и p -электронному облаку

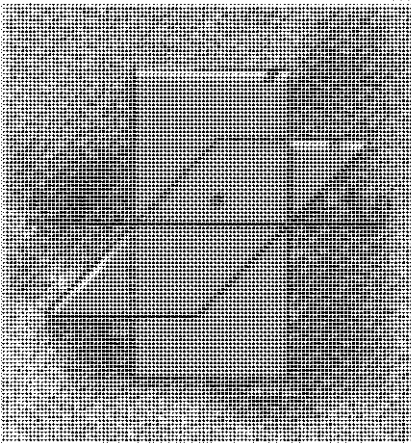


Рис. 141. Строение молекулы ацетилена.

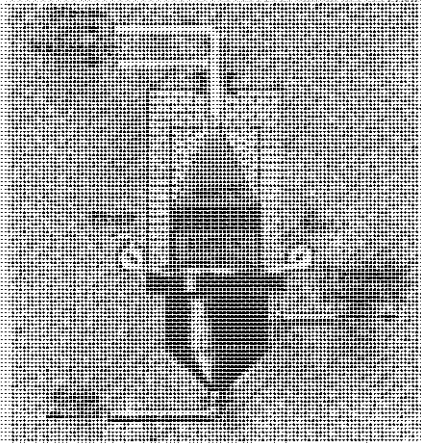


Рис. 142. Получение ацетилена из карбида.

(*sp*-гибридизация). В результате этого каждый атом углерода приобретает по два гибридных электронных облака, а два *p*-электронных облака остаются негибризованными. Два гибридных электронных облака (от каждого атома по одному) взаимно перекрываются, и между атомами углерода образуется σ -связь, которая значительно прочнее, чем другие две связи (рис. 141). Остальные два гибридных электронных облака перекрываются с *s*-электронными облаками водорода, и между ними и атомами углерода тоже образуются σ -связи (рис. 141). Четыре (от каждого атома углерода по два) негибризованные *p*-электронные облака размещены взаимно перпендикулярно и перпендикулярно направлениям σ -связей. В этих плоскостях *p*-электронные облака взаимно перекрываются, и образуются две π -связи, которые относительно непрочные и в химических реакциях легко разрываются.

Номенклатура. Подобно углеводородам ряда этилена, формулы углеводородов ряда ацетилен можно вывести из формул предельных углеводородов. Их названия образуются путем замены суффикса *-ан* на *-ин* (табл. 80).

Т а б л и ц а 80. Простейшие гомологи ацетилена

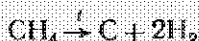
Молекулярная формула	Структурная формула	Название	Температура кипения (в °С)
C_2H_2	$H-C \equiv C-H$	Ацетилен (этин)	-83,8
C_3H_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-C \equiv C-H \\ \\ H \end{array}$	Пропин	-23,3
C_4H_6	$CH_3-CH_2-C \equiv CH$	1-Бутин	+8,5
C_4H_6	$CH_3-C \equiv C-CH_3$	2-Бутин	+27,0

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 181). Решите задачу 1 (с. 181).

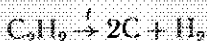
Получение. В лаборатории и в промышленности ацетилен получают при взаимодействии карбида кальция с водой:



Однако производство карбида кальция связано с большими затратами электроэнергии. Разработан также способ получения ацетилена из природного газа (рис. 142). Метан (основная составная часть природного газа) при высокой температуре разлагается на углерод и водород:



В этом процессе одним из промежуточных продуктов является ацетилен, но он тут же разлагается на углерод и водород:



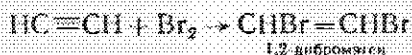
Если образующийся ацетилен быстро удаляют из зоны высокой температуры и охлаждают, то его удается предохранить от разложения. В промышленности это осуществляется при помощи различных устройств.

Ответьте на вопрос 5 (с. 181). Решите задачи 2 и 3 (с. 181—182).

Физические свойства. Ацетилен — газ легче воздуха, мало растворим в воде, в чистом виде почти без запаха. Изменения физических свойств углеводородов ряда ацетилена (так же как у алканов и углеводородов ряда этилена) подчиняются общим закономерностям: при увеличении относительной молекулярной массы повышается температура кипения веществ (табл. 80).

Химические свойства. Для ацетилена и его гомологов характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации (аналогично углеводородам ряда этилена).

1. Реакции присоединения. 1) Углеводороды ряда ацетилена реагируют с галогенами. Например, ацетилен обесцвечивает бромную воду. Присоединение брома происходит в две стадии:

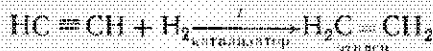


1,2-дибромэтен



1,1,2,2-тетрабромэтан

2) При повышенной температуре (в присутствии катализаторов) ацетилен присоединяет водород. Гидрирование ацетилена (подобно бромированию) тоже происходит в две стадии:



этилен



этан

3) Ацетилен реагирует также со сложными веществами. Например, в присутствии сульфата ртути (II) ацетилен присоединяет воду (гидратируется), и образуется ацетальдегид (уксусный альдегид):



ацетальдегид

Если к ацетилену присоединяется хлороводород, то образуется газообразное вещество винилхлорид, или хлорвинил:



винилхлорид

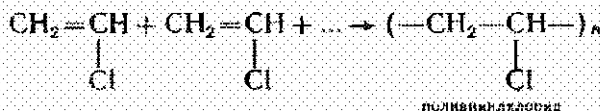
2. Реакции окисления. 1) *Ацетилен обесцвечивает раствор перманганата калия.* Следовательно, ацетилен (как и этилен) легко окисляется.

2) *На воздухе ацетилен горит коптящим пламенем.* Если при горении ацетилена в пламя дополнительно вдвухать воздух, то он сгорает полностью, без копоти:



Смеси ацетилена с воздухом или с кислородом взрывоопасны. Ацетилен может также взрываться при сжигании, поэтому его хранят и транспортируют в баллонах в виде ацетоновых растворов, которыми пропитаны пористые материалы.

3. Реакции полимеризации. Винилхлорид способен полимеризоваться:



Из поливинилхлорида получают химически и механически прочную пластмассу с хорошими свойствами диэлектрика. При нагревании она разлагается с выделением хлороводорода.

Ацетилен может полимеризоваться в бензол (с. 186).

Применение. Ацетилен широко применяют в органическом синтезе (рис. 143). Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров. Из ацетилена получают уксусную кислоту, растворители (1,1,2,2-тетрахлорэтан и 1,2,2-трихлорэтан). При сжигании ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3150°C, поэтому его используют при сварке и резке металлов.

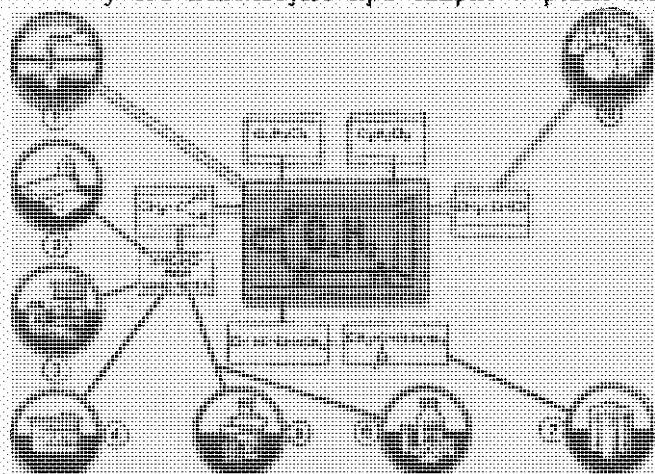
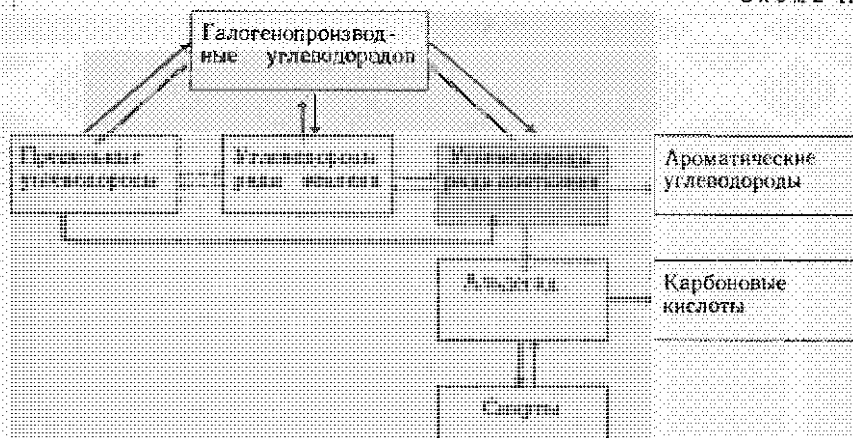


Рис. 143. Применение ацетилена и его соединений:

1 — для резки и сварки металлов; 2 — получение искусственных волокон; 3 — красителей; 4 — лаков; 5 — духов и одеколонов, фруктовых эссенций; 6 — лекарств; 7 — хлоропренового каучука; 8 — поливинилхлорида.

Генетическая связь углеводородов ряда анилина с другими классами органических соединений отражена схемой 47.

Схема 47



Выполните упражнения 9—11.

→ Как на основе экспериментальных данных были определены молекулярная и структурная формулы ацетилена?

2. Изобразите электронные формулы 1-бутина и 2-бутина.

3. Основываясь на современных представлениях об электронных облаках и их перекрывании, поясните, как образуются химические связи в молекуле ацетида, и сравните их с химическими связями в молекуле этилена.

4. Какие вещества относятся к углеводородам ряда этилена? Даны молекулярные формулы следующих углеводородов: C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_6 . Напишите их структурные формулы и названия.

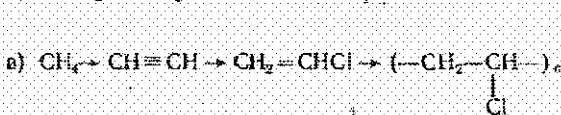
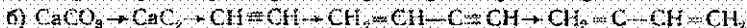
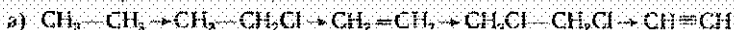
5. Как получают ацетилен в лаборатории и в промышленности? Напишите уравнения соответствующих реакций.

6. Какие закономерности наблюдаются в изменении физических свойств углеводородов ряда ацетиленов?

7. Чем отличаются по химическим свойствам углеводороды ряда ацетилена: а) от предельных углеводородов; б) от углеводородов ряда этилена? Ответ поясните уравнениями реакций.

8. Где применяют ацетилсел? Напишите соответствующие уравнения реакций.

9. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



10. Согласно схеме 47 приведите уравнения соответствующих химических реакций.

11. Составьте конспект отчета, характеризующего аэстасем, прополис (Л. с. 43).

1. Углеводород содержит 0,8885 массовых долей, или 88,89%, углерода. Его плотность по воздуху 1,852. Найдите молекулярную формулу этого углеводорода, напишите формулы и названия возможных его изомеров.

2. Сколько ацетида по объему (н. у.) можно получить при взаимо-

действии 51,2 кг карбида кальция с водой, если выход ацетилена составляет 0,84 массовых долей, или 84%, по сравнению с теоретическим?

3. Сколько ацетилена и водорода по объему (н. у.) можно получить из 1042 м³ природного газа, который содержит 0,96 объемных долей, или 96% (по объему), метана?

4. Сколько воздуха по объему потребуется для сжигания 1 м³ 1-бутана?

5. Сколько ацетилена по объему (н. у.) потребуется, чтобы получить 44,25 кг хлоропрена?

Лабораторные опыты

Получение ацетилена и опыты с ним. 1. Налейте в пробирку 1—2 мл воды и поместите в нее 2—3 небольших кусочка карбида кальция CaC_2 . Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой.

2. Конец газоотводной трубки опустите в другую пробирку с бромной водой и пропустите через нее газ.

3. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

4. Вдувайте воздух в пламя газа с помощью паяльной или стеклянной трубки.

Задача. Какой газ выделяется при взаимодействии карбида кальция с водой? Что происходит, если этот газ пропускают через бромную воду или раствор перманганата калия? Каким пламенем горит газ? Почему при вдувании воздуха в пламя оно становится светящимся? Напишите уравнения соответствующих реакций.

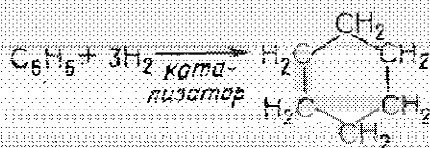
Глава V

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

О представителях ароматических углеводородов — бензоле C_6H_6 и его гомологах — уже упоминалось в предыдущих разделах. Их молекулы имеют циклическое строение (с. 157). Кроме того, некоторые из них обладают приятным запахом. Поэтому сохранилось их прежнее историческое название — ароматические углеводороды. В настоящее время известны многие вещества, которые по строению и химическим свойствам следует отнести к ароматическим углеводородам, хотя они и не имеют такого запаха. Бензол является самым типичным представителем ароматических углеводородов, в молекуле которого шесть атомов углерода.

Строение молекулы бензола. Экспериментальные данные показывают, что в молекуле бензола примерно 92,3% углерода, как и в молекуле ацетилена. Следовательно, простейшая формула бензола такая же, как у ацетилена, — CH . Но плотность паров бензола по водороду равна 39, а масса моля — 78 г ($2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 39$). Если формула бензола действительно была бы CH , то масса его моля должна быть 13 г, а не 78 г. Следовательно, молекула бензола состоит из шести атомов углерода и шести атомов водорода ($78 : 13 = 6$), а его молекулярная формула C_6H_6 .

Эксперименты показали, что при повышенной температуре и в присутствии катализаторов к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и образуется циклогексан:



Этим доказывается, что бензол имеет циклическое строение. В связи с этим и согласно положениям теории строения А. М. Бутлерова структурную формулу бензола можно изобразить так:

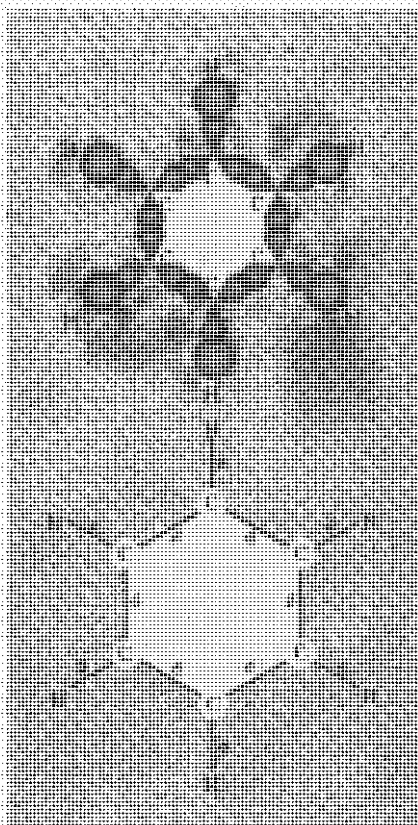
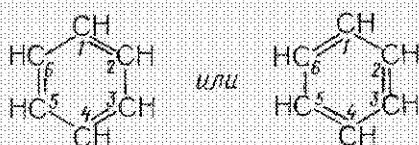


Рис. 144. Схема образования σ -связей в молекуле бензола.

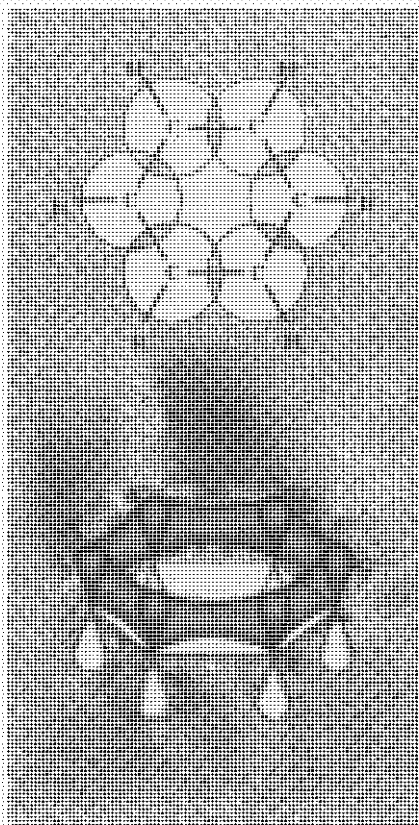


Рис. 145. Схема образования π -связей в молекуле бензола.

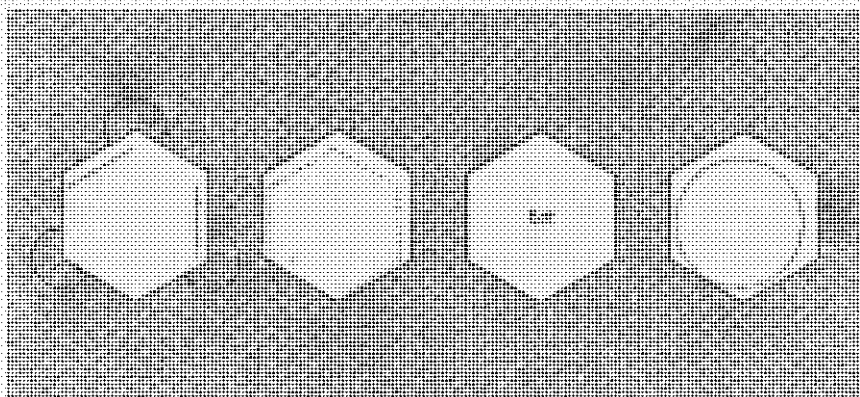


Рис. 146. Упрощенные схемы строения молекулы бензола.

Более точное представление о том, как в молекуле бензола размещены химические связи, можно получить, основываясь на современных представлениях об электронных облаках, их формах и взаимном перекрывании.

Согласно современным представлениям в молекуле бензола у каждого атома углерода один s - и два p -электронных облака гибридованы (sp^2 -гибридизация), а одно p -электронное облако негибридованное. Все три гибридованных электронных облака, перекрываясь, образуют σ -связи, которые находятся в одной плоскости. Два из них перекрываются друг с другом, а третье — с s -электронным облаком атома водорода. В результате образуются три σ -связи (рис. 144). Негибридованные p -электронные облака атомов углерода расположены перпендикулярно плоскости направления σ -связей. Эти облака тоже перекрываются друг с другом. Перекрывание всех электронных облаков на одном рисунке показать трудно, поэтому рассмотрим последовательно два рисунка.

В цикле молекулы бензола нет трех отдельных двойных связей (рис. 145). Если символы углеродных атомов в цикле молекулы бензола пронумеровать по направлению движения часовой стрелки, то видно, что негибридованное p -электронное облако первого атома углерода перекрывается с негибридованными p -электронными облаками второго и шестого атомов углерода, а p -электронное облако второго атома углерода перекрывается с негибридованными p -электронными облаками первого и третьего атомов углерода. Чтобы показать выравнивание связей в молекуле бензола, структурную формулу изображают при помощи одной из схем, данных на рисунке 146.

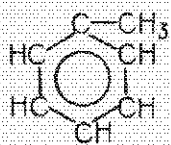
Так как электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, то правильнее структурную формулу бензола изображать в виде шестиугольника с окружностью внутри.

Известно много сходных с бензолом ароматических углеводородов — гомологов бензола.

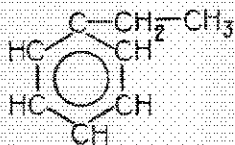
Соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеется бензольное кольцо или ядро, относятся к ароматическим углеводородам.

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 189).

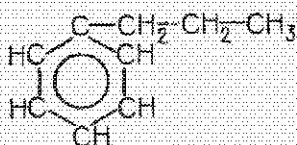
Изомерия и номенклатура. При замещении водородных атомов в молекуле бензола различными радикалами образуются гомологи бензола:



метилбензол
(толуол)

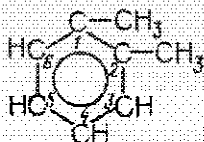


этилбензол

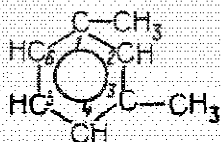


пропилбензол

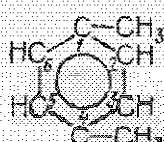
Если в молекуле бензола атомы водорода замещены несколькими радикалами, то образуются *орто*-, *мета*- и *пара*-производные бензола. Для наименования таких веществ атомы углерода в формулах нумеруют, а обозначения *орто*, *мета* и *пара* пишут сокращенно:



1,2-диметилбензол
(*о*-ксилол)

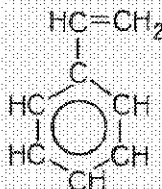


1,3-диметилбензол
(*м*-ксилол)



1,4-диметилбензол
(*п*-ксилол)

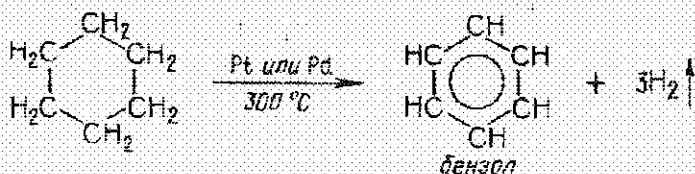
Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является винилбензол, или стирол:



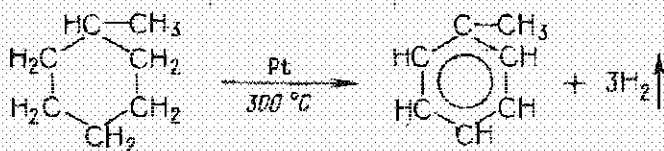
Ответьте на вопрос 5 (с. 189).

Получение. Важнейшими источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола, газы, образующиеся при коксовании (пиролизе) углей (с. 196) и перегонке нефти (с. 193).

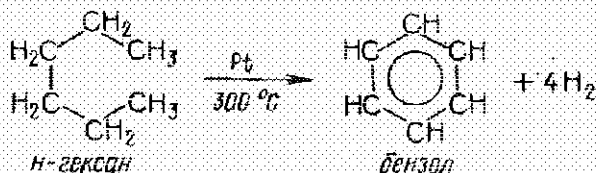
Советский ученый Н. Д. Зелинский доказал, что бензол образуется из циклогексана, выделяемого из некоторых сортов нефти:



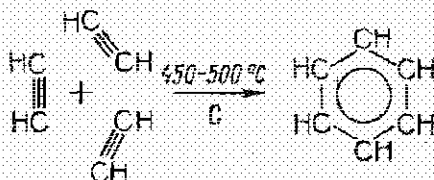
Так как в нефти содержатся также производные циклогексана, например метилциклогексан, то из него при этих же условиях образуется метилбензол (толуол):



При этих же условиях *n*-гексан тоже превращается в бензол:



Если пропустить ацетилен при 450—500°C над активированным углем, то он превращается в бензол:



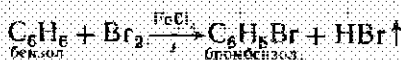
Этот метод в 1927 г. применял Н. Д. Зелинский.

Ответьте на вопрос 6 (с. 189).

Физические свойства. Бензол — бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Его температура кипения 80,1°C. При охлаждении он легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления 5,5°C. Температуры кипения ароматических углеводородов закономерно повышаются с увеличением их относительных молекулярных масс.

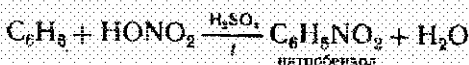
Химические свойства. Ядро бензола обладает большой прочностью. Этим и объясняется склонность ароматических углеводов к реакциям замещения.

1. Реакции замещения. 1) В присутствии катализатора — солей железа (III) — бензол вступает в реакцию замещения:



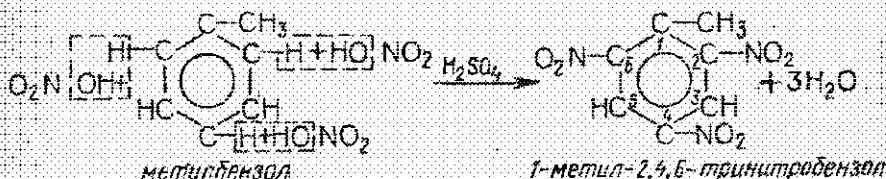
Аналогично бензол реагирует и с хлором.

2. К реакциям замещения относится также *взаимодействие бензола с азотной кислотой*:



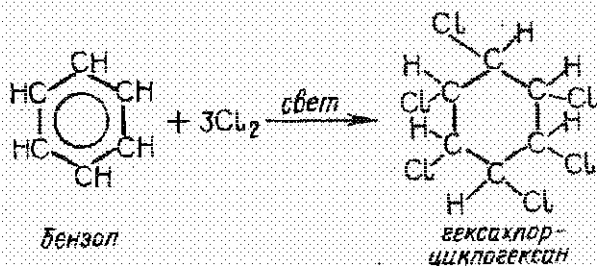
Серная кислота в этой реакции играет роль катализатора и водоотнимающего средства.

Еще легче в реакции замещения вступают гомологи бензола. Например, метилбензол (толуол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ подвергается нитрованию значительно легче, чем бензол:



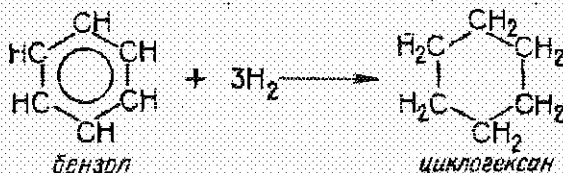
Это доказывает, что водородные атомы в молекуле толуола более подвижны, чем в молекуле бензола.

2. Реакции присоединения. 1) При действии *солнечного света или ультрафиолетовых лучей бензол вступает в реакции присоединения*. Так, например, бензол на свету присоединяет хлор, и образуется гексахлорциклогексан (гексахлоран):



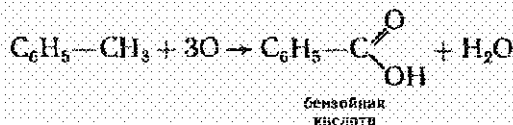
Эта реакция используется и в промышленности, так как гексахлоран применяют для борьбы с насекомыми (инсектицид).

2) Бензол способен также гидрироваться:



3. Реакции окисления. Бензол очень стоек к окислению. В отличие от него ароматические углеводороды с боковыми

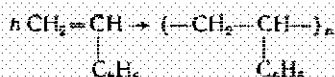
цепями окисляются относительно легко. 1) При действии энергичных окислителей (KMnO_4) на гомологи бензола окислению подвергаются только боковые цепи. Если, например, в пробирку налить 2—3 мл толуола, затем добавить к нему раствора перманганата калия и нагреть, то можно заметить, что фиолетовая окраска раствора постепенно обесцвечивается. Это происходит потому, что под действием перманганата калия метильная группа толуола окисляется и превращается в группу $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$:



2) Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем:



Стирол участвует также в реакциях полимеризации. Это объясняется тем, что в боковой цепи его молекул содержится непредельный радикал винил. В результате реакции полимеризации образуется полистирол:



Ответьте на вопросы 7 и 8 (с. 189). Решите задачи 1—4 (с. 189).

Применение. Бензол является ценным продуктом для получения красителей, медикаментов, взрывчатых веществ, инсектицидов, пластмасс и синтетических волокон (рис. 147). Он является

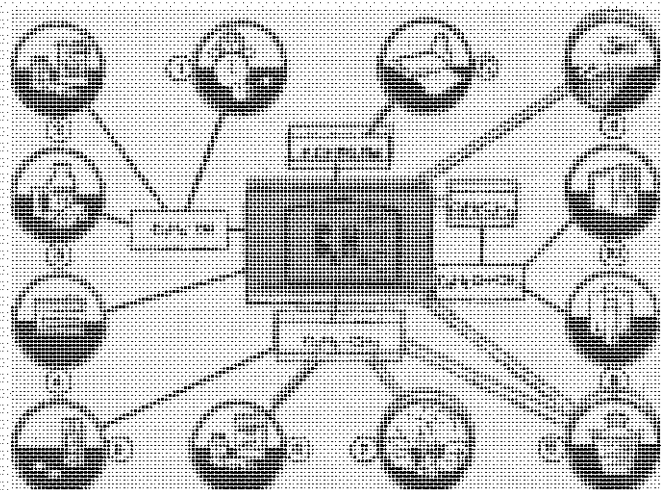


Рис. 147. Применение бензола, его гомологов и их соединений.

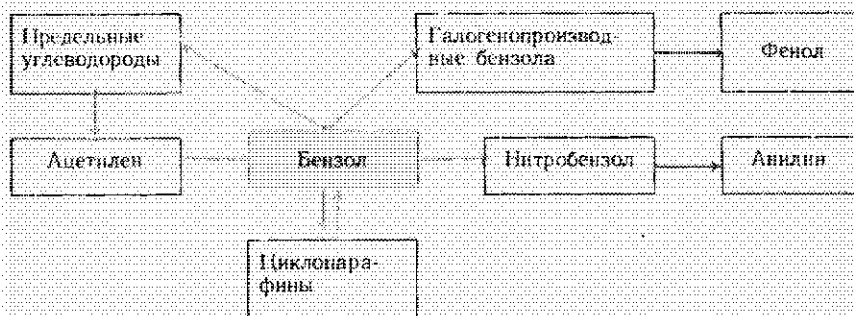
1, 10 — получение пластмасс; 2, 6 — красителей; 3 — лекарств; 4 — анилина; 5 — сахарина; 7 — взрывчатых веществ; 8 — растворителей; 9 — бутадиенстирольного каучука; 11 — средств для борьбы с насекомыми и болезнями растений; 12 — волокон лавсана.

также хорошим растворителем многих органических веществ. Тoluол главным образом используется для получения красителей и тринитротолуола.

Ответьте на вопрос 9 (с. 189).

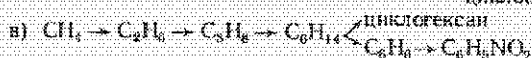
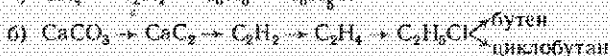
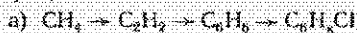
Генетическая связь ароматических углеводородов с другими классами органических соединений показана на схеме 48.

Схема 48



Выполните упражнения 10—12.

1. Какие углеводороды называются ароматическими и почему?
2. Как на основе экспериментальных данных определили молекулярную и структурную формулы бензола?
3. На основе современных представлений об электронных облаках и их перекрывании поясните, как образуются химические связи в молекуле бензола.
4. Почему при изображении структурной формулы бензола не следует указывать двойные связи?
5. Какой вид изомерии характерен для ароматических углеводородов? Изобразите структурные формулы четырех-пяти известных вам ароматических углеводородов и подпишите их названия.
6. Как получают ароматические углеводороды? Напишите уравнения соответствующих реакций.
7. Почему ароматические соединения по химическим свойствам отличаются как от непредельных, так и от предельных углеводородов? Составьте соответствующие уравнения реакций.
8. Напишите уравнения реакций сгорания этилбензола и ксилола.
9. Какое применение имеют бензол и другие ароматические углеводороды?
10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



11. Согласно схеме 48 и используя материал о генетических связях, составьте уравнения соответствующих химических реакций.

12. Составьте конспект ответа, характеризующего бензол и толуол (I, с. 43).

1. Сколько литров воздуха при нормальных условиях потребуется, чтобы сжечь 1 л бензола, плотность которого $0,88 \text{ г/см}^3$?

2. Из 13,44 л ацетилена получили 12 г бензола (н. у.). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом?

3. Сожгли 10,6 г о-ксилола. Полученный оксид углерода (IV) пропустили через 80 г раствора, содержащего 0,1 массовых долей, или 10%, гидроксида натрия. Какое вещество и сколько его образовалось?

Таблица 81. Общий обзор предельных, непредельных, ароматических

Предельные углеводороды (алканы) C_nH_{2n+2}	Непредельные углеводороды	
	углеводороды ряда этилена (алкены) C_nH_{2n}	диеновые углеводороды (диены) C_nH_{2n-2}
CH_4 метан	$CH_2=CH_2$ этилен (этен)	$CH_2=CH-CH=CH_2$ 1,3-бутадиен (дивинил)
C_2H_6 этан	$CH_2=CH-CH_3$ пропилен (пропен)	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен)
C_3H_8 пропан	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ 1-бутен	
C_4H_{10} бутан	$CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-бутен	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ 2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен)
C_5H_{12} пентан	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$ 2-метилпропен	
Характерны реакции замещения. Не обесцвечивают растворы перманганата калия и бромной воды		Характерны реакции присоединения, окисления и по- казывают растворы перманганата калия и бромной воды

4. К 39 г бензола в присутствии хлорида железа (III) добавили 1 моль брома. Какие вещества и сколько их получилось после реакции?

Глава VI

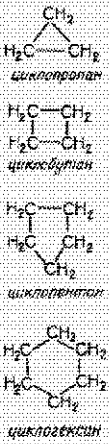

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Наиболее важными источниками углеводородов являются природные и попутные нефтяные газы, нефть, каменный уголь.

§ 1. Природный газ

Нахождение в природе и состав. Запасы природного газа на нашей планете очень велики (примерно 10^{15} м³). У нас в стране важнейшие месторождения этого ценного топлива находятся в Западной Сибири (Уренгойское, Заполярное), в Волго-Уральском бассейне (Буктыльское, Оренбургское), в Средней Азии (Газли), на Украине (Шебелинское), на Северном Кавказе (Ставропольское) (с. 274—275).

углеводородов и циклопарафинов, рассмотренных в курсе X класса

углеводороды ряда вещилены (алкины) C_nH_{2n-2}	Циклопарафины (циклоалканы) C_nH_{2n}	Ароматические углеводороды (арены)
$CH \equiv CH$ ацетилен (этин) $CH \equiv C - CH_3$ пропин (метилацетилен) $CH \equiv C - CH_2 - CH_3$ 1-бутин (этилацетилен) $CH_3 - C \equiv C - CH_3$ 2-бутин (диметилацетилен)	 <p>циклопропан</p> <p>циклобутан</p> <p>циклопентан</p> <p>циклогексан</p>	 <p>бензол</p> <p>метилбензол (толуол)</p>
полимеризации. Обесцвечи-	Характерны реакции гид- рирования, в результате ко- торых получают предель- ные углеводороды	Характерны реакции замещения. Реакции при- соединения происходят значительно труднее

Основным компонентом природного газа является метан. В нем содержатся также этан, пропан, бутан. Существует следующая закономерность: чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержится в природном газе.

Применение. При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому он используется как энергетически эффективное и дешевое топливо в котельных установках, доменных печах, мартеновских, стекловаренных печах и т. д. Применение на производстве природного газа дает возможность значительно повысить производительность труда. Кроме того, при сгорании газообразного топлива воздух почти не засоряется, так как образуются в основном оксид углерода (IV) и водяной пар.

Природный газ является важным источником сырья для химической промышленности: получение ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных хлорпроизводных. Эти вещества в свою очередь используются для производства спирта, синтетических каучуков, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

Ответьте на вопросы 1, 2а, 3, 4 и 7а (с. 198). Решите задачу 1 (с. 199).

§ 2. Попутные нефтяные газы

Попутные нефтяные газы находятся в природе над нефтью или растворены в ней под давлением. Еще недавно попутные нефтяные газы не находили применения и их сжигали. В настоящее время их улавливают и используют как топливо и ценное химическое сырье. В попутных газах содержится меньше метана, чем в природном газе, но в них значительно больше его гомологов.

Для практических целей попутные газы разделяют на смеси более узкого состава (табл. 82).

Таблица 82

Характеристика попутных нефтяных газов		
название	состав	применение
Газовый бензин Пропан-бутановая фракция Сухой газ	Смесь пентана, гексана и других углеводородов Смесь пропана и бутана По составу сходен с природным газом	Добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя В виде сжиженного газа применяется как топливо Используется для получения C_2H_2 и H_2 и других веществ, а также как топливо

Попутные газы иногда подвергают более тщательному разделению и извлекают из них индивидуальные углеводороды (этан, пропан и т. д.), из которых затем получают непредельные углеводороды.

Ответьте на вопросы 5 и 6 (с. 198).

§ 3. Нефть

Нахождение в природе. Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине, где она заполняет свободное пространство между некоторыми породами. Если нефть находится под давлением газов, то она поднимается по скважине на поверхность Земли.

По запасам нефти Советский Союз занимает одно из первых мест в мире. Важнейшие ее месторождения в нашей стране показаны на карте (с. 274—275).

Физические свойства. Нефть — маслянистая жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Она немного легче воды и практически в ней не растворяется. Так как нефть — смесь различных углеводородов, то у нее нет определенной температуры кипения.

Состав нефти. В зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав. Так, например, бакинская нефть богата циклопарафинами и сравнительно

бедна предельными углеводородами. Значительно больше предельных углеводородов в грозненской и ферганской нефти. Пермская нефть содержит ароматические углеводороды.

Продукты, получаемые из нефти, их применение. Из нефти выделяют разнообразные продукты, имеющие большое практическое значение. Вначале из нее удаляют растворенные газообразные углеводороды (преимущественно метан). Затем после отгонки летучих углеводородов нефть нагревают. Первыми переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода в молекуле, имеющие относительно низкую температуру кипения. С повышением температуры смеси перегоняются углеводороды, имеющие более высокую температуру кипения. Таким образом можно собрать отдельные части (фракции) нефти. Чаще всего при такой перегонке получают три основные фракции, которые затем подвергаются дальнейшей перегонке. Основные фракции нефти следующие:

1. Фракция, собираемая от 40 до 200°C — *газолиновая фракция бензинов* — содержит углеводороды от C_6H_{12} до $C_{11}H_{24}$. При дальнейшей перегонке полученной фракции получают: газولين (от 40 до 70°C), бензин (от 70 до 120°C) — авиационный, автомобильный и т. д.

2. *Лигроиновая фракция*, собираемая в пределах от 150 до 250°C, содержит углеводороды от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$. Лигроин применяется как горючее для тракторов.

3. *Керосиновая фракция* включает углеводороды от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ с температурой кипения от 180 до 300°C. Сначала отделяется керосин, который после очистки используется в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.

4. В следующей фракции получают *газойль* (выше 275°C) — дизельное топливо.

5. Остаток после перегонки нефти — *мазут* — содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла* — дизельное топливо, смазочные масла (автотракторные, авиационные, индустриальные и др.), *вазелин* (основа для мазей и фармакологии). Из некоторых сортов нефти получают *парафин* (для производства свечек, свечей и др.). После отгонки остается *гудрон*. Его широко применяют в дорожном строительстве.

Перегонка нефти осуществляется в установке, которая состоит из *трубчатой печи 1*, *ректификационной колонны 2* и *холодильника 3* (рис. 148). В печи находится змеевик (трубопровод). По трубопроводу непрерывно подается нефть, где она нагревается до 320—350°C и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну (стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м). Внутри она имеет горизонтальные перегородки с отверстиями, так называемые тарелки (рис. 149). Пары нефти подаются в колонну и через отверстия поднимаются вверх, при этом постепенно охлаждаются и сжижаются. Менее летучие углеводороды конденсируются уже на

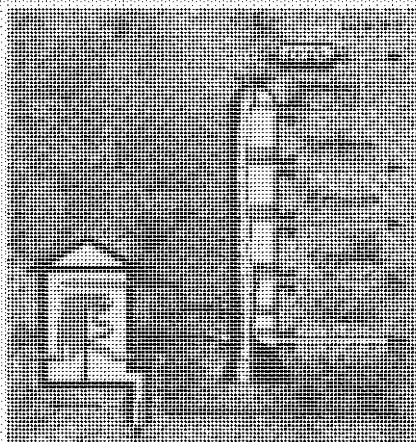


Рис. 148. Трубчатая печь и ректификационная колонна.

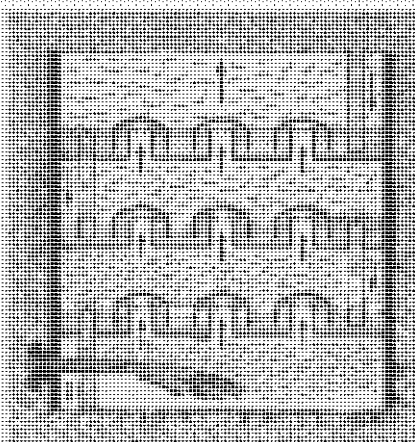


Рис. 149. Схема строения ректификационной колонны.

первых тарелках, образуя газойлевую фракцию. Выше собирается керосин, а затем — лигронн. Наиболее летучие углеводороды выходят в виде паров из колонны и сжижаются, образуя бензин. Часть бензина подается обратно в колонну для орошения поднимающихся паров. Это способствует охлаждению и конденсации соответствующих углеводородов. Главный недостаток перегонки нефти — малый выход бензина (не более 20%).

Ответьте на вопросы 26, 76, 8—11 (с. 198).

Крекинг нефтепродуктов. Выход бензина из нефти можно значительно увеличить (до 65—70%) путем расщепления углеводородов с длинной цепью, содержащихся, например, в мазуте, на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Такой процесс называется *крекингом* (по англ. *crack* — *расщеплять*). Промышленный метод крекинга был изобретен русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г., но в России практически он был осуществлен только после Великой Октябрьской социалистической революции.

Процесс крекинга происходит с разрывом углеродных цепей и образованием более простых предельных и непредельных углеводородов, например:



Образовавшиеся вещества могут разлагаться далее:



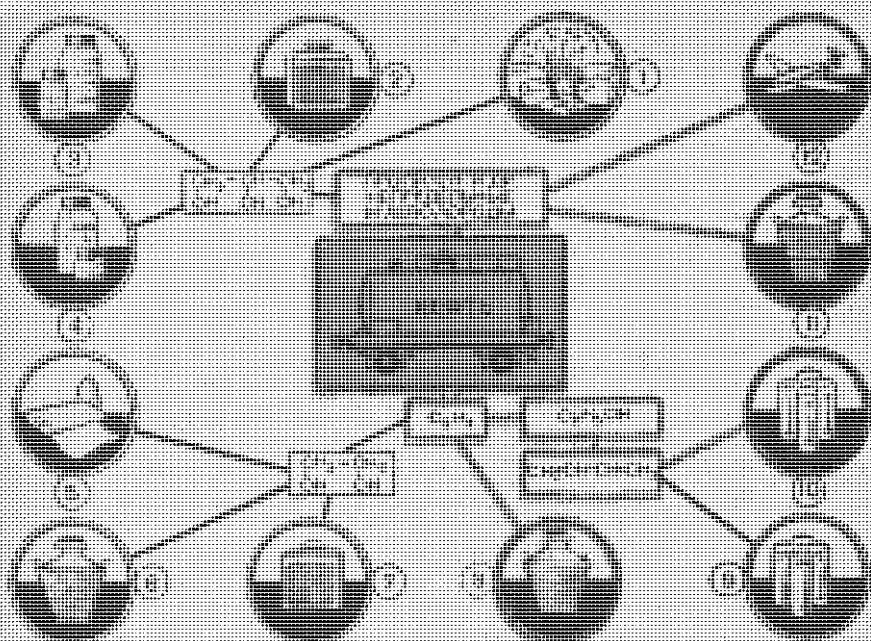


Рис. 150. Применение продуктов, полученных в процессе крекинга нефти:
1 — получение карбонатовых веществ; 2, 7 — антифризов; 3 — лекарственных масел; 4 — масел для приготовления парфюмерных изделий; 5 — волокна лавсана; 6, 8, 11 — растворителей; 9 — бутадиенового; 10 — бутадиенитрольного каучука; 12 — горючего для двигателей внутреннего сгорания.

Различают два основных вида крекинга:

1. При *термическом крекинге* расщепление углеводородов производится при высокой температуре ($470\text{--}550^\circ\text{C}$) и давлении. Бензин термического крекинга содержит много непредельных углеводородов и поэтому обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Он менее устойчив при хранении, так как непредельные углеводороды легко окисляются и полимеризуются (постепенно осмоляются). Поэтому к бензину термического крекинга добавляют антиокислители.

При термическом крекинге образуются газы, содержащие предельные и непредельные углеводороды, которые используются для органического синтеза.

2. При *каталитическом крекинге* расщепление углеводородов происходит при несколько более низкой температуре ($450\text{--}500^\circ\text{C}$) с применением катализаторов (алюмосиликатов). Процесс происходит с большей скоростью, чем при термическом крекинге. Бензин каталитического крекинга более высокого качества, чем бензин термического крекинга. Это объясняется тем, что наряду с реакциями расщепления идет изомеризация и образуются разветвленные углеводороды, которые еще более повышают детонационную стойкость бензина. В бензине каталитического крекинга непредельных углеводородов содержится меньше, и поэтому он более устойчив при хранении.

При каталитическом крекинге образуется относительно много углеводородов с разветвленной цепью (изосоединений), представляющих большую ценность для органического синтеза.

О применении продуктов, полученных в результате крекинга нефти, можно судить по рисунку 150.

Кроме каталитического крекинга, большое промышленное значение имеет *ароматизация нефти* — превращение предельных углеводородов и циклопарафинов нефти в ароматические углеводороды (с. 185—186).

Ответьте на вопросы 12—18 (с. 198—199). Решите задачи 2 и 3 (с. 199).

§ 4. Коксохимическое производство

Одним из основных способов в получении углеводородов (в том числе и ароматических) является коксование (пиролиз) каменного угля.

При сильном нагревании каменного угля в железной трубке без доступа воздуха в U-образной трубке (рис. 151) конденсируются каменноугольная смола и над ней аммиачная вода (в том, что эта вода содержит аммиак, можно убедиться при помощи индикаторов). Кроме того, выделяется газ, способный гореть. В железной трубке остается кокс. Подобным методом на коксохимическом производстве из каменного угля получают те же четыре основных продукта (схема 49).

При коксовании в *коксовую печь* (рис. 152) загружают уголь и в каналах отопительных простенков зажигают газ. Процесс коксования происходит при 1000°C и длится около 14 ч. Образовавшийся кокс выгружают из печи в вагон (рис. 153), где его гасят водой, затем сортируют и направляют на металлургические заводы для использования в доменных печах.

При нагревании каменного угля сложные органические вещества, входящие в состав, постепенно разлагаются с образова-

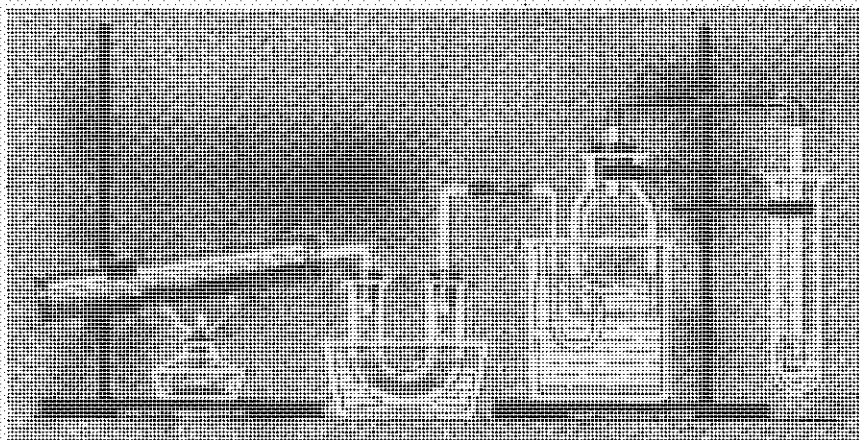
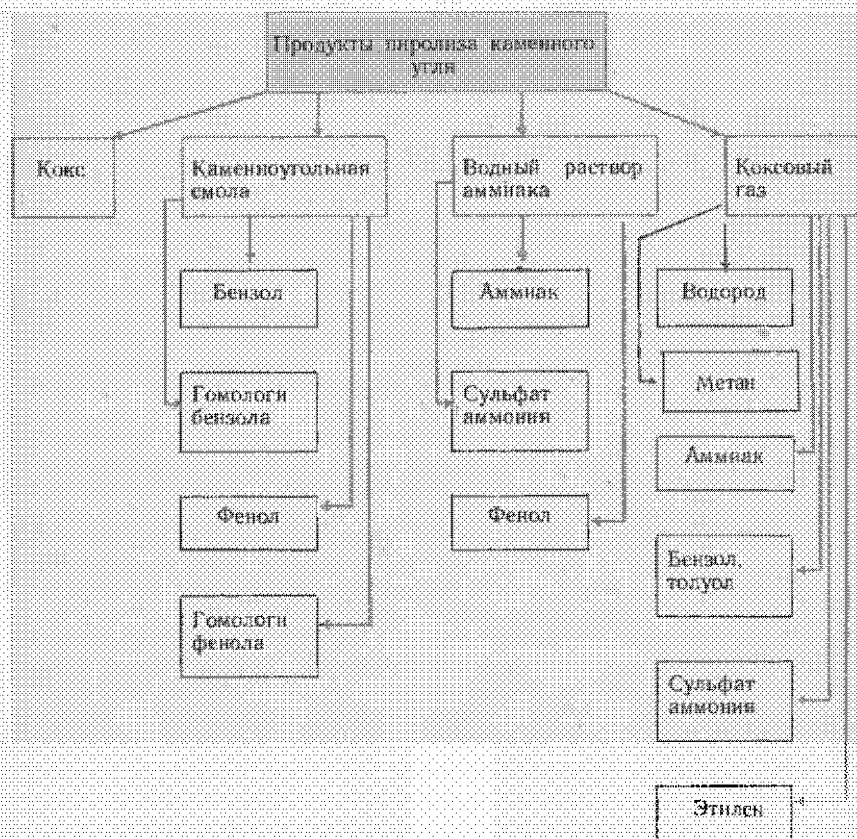


Рис. 151. Прокаливание каменного угля без доступа воздуха.



нием летучих продуктов. Последние поступают в общий газосборник, где из них конденсируется каменноугольная смола. Из нее путем фракционной дистилляции получают гомологи бензола, фенол (с. 213) и другие вещества.

В газосборнике одновременно со смолой конденсируется и вода, в которой растворяются аммиак, сероводород, фенол и другие вещества. Из надсмольной воды в специальной колонне отгоняется аммиак, а затем и другие продукты.

Коксовый газ охлаждают и

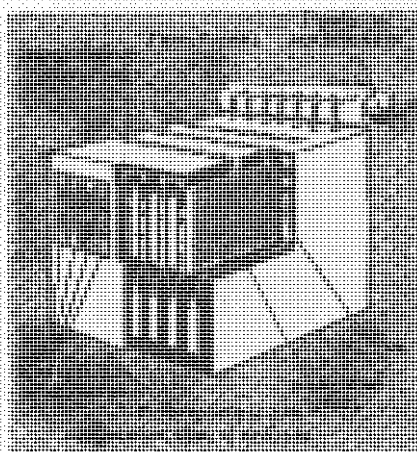


Рис. 153. Коксовый завод.

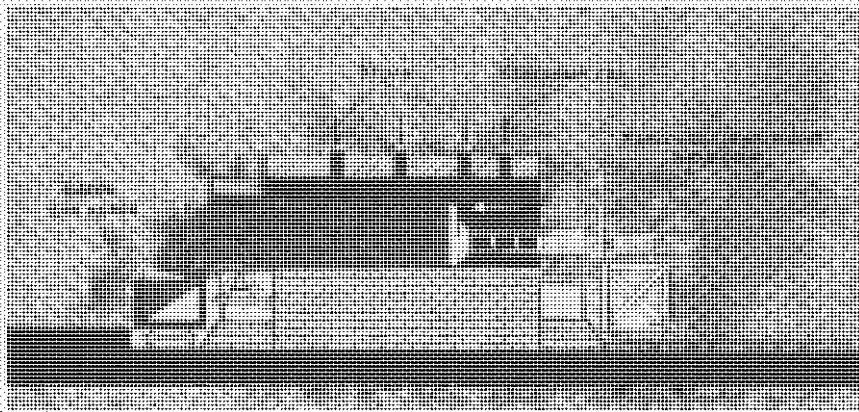


Рис. 153. Вытапливание кокса из печи.

пропускают через электрофилтры в целях отделения смолы. Затем из несконденсировавшегося газа извлекают аммиак и ароматические углеводороды (бензол). С целью извлечения аммиака газ пропускают через раствор серной кислоты. Получают сульфат аммония, который применяют в качестве азотного удобрения.

Из коксового газа выделяют водород и этилен для различных синтезов. Газ после очистки используется в качестве топлива в промышленности и в быту.

Ответьте на вопросы 2а, 7а, 19—22 (с. 198—199).

1. Какие главные природные источники углеводородов вам известны?
2. Каков состав природного газа? Покажите на карте (с. 274—275) важнейшие месторождения: а) природного газа; б) нефти; в) каменного угля.
3. Какие преимущества по сравнению с другими видами топлива имеет природный газ? Для каких целей используется природный газ в химической промышленности?
4. Напишите уравнения реакций получения: а) ацетилена из метана; б) хлоропренового каучука из ацетилена; в) тетрахлорметана из метана.
5. Чем отличаются попутные нефтяные газы от природного газа?
6. Охарактеризуйте основные продукты, получаемые из попутных нефтяных газов. Для каких целей они используются?
7. Охарактеризуйте рост добычи: а) газа; б) нефти; в) каменного угля в течение двух последних пятилеток.
8. Назовите важнейшие нефтепродукты и укажите области их применения.
9. Чем различаются важнейшие нефтепродукты по химическому составу?
10. Какие смазочные масла используются на производстве?
11. Как осуществляется перегонка нефти?
12. Что такое крекинг нефти? Составьте уравнения реакций расщепления углеводородов $C_{18}H_{38}$ и $C_{12}H_{26}$ в процессе крекинга.
13. Почему при прямой перегонке нефти удастся получить не более 20% бензина?
14. Чем отличается процесс крекинга нефти от процесса ее перегонки?
15. Чем отличается термический крекинг от каталитического? Дайте характеристику бензинов термического и каталитического крекингов.
16. Как практически можно отличить крекинг-бензин от бензина прямой перегонки?

17. Чем отличается состав газов термического и каталитического крекингов? Для каких целей эти газы используются?

18. Что такое ароматизация нефти? Составьте уравнения реакций, поясняющих этот процесс.

19. Какие основные продукты получают при коксовании каменного угля?

20. Как получают кокс и где его применяют?

21. Какие основные продукты получают: а) из каменноугольной смолы; б) из надсмольного водного раствора; в) из коксового газа? Где они применяются? Какие органические вещества можно получить из коксового газа?

22. Вспомните все основные способы получения ароматических углеводородов. Чем различаются способы получения ароматических углеводородов из продуктов коксования каменного угля и нефти? Химические процессы отразите при помощи соответствующих уравнений.

● 1. Известно, что газ содержит 0,9 объемных долей метана, 0,05 — этана, 0,03 — пропана и 0,02 — азота. Сколько воздуха по объему потребуется, чтобы сжечь 1 м³ этого газа при нормальных условиях?

2. Сколько воздуха по объему необходимо, чтобы сжечь 1 кг гептана?

3. Сколько оксида углерода (IV) по объему и массе получится при сгорании 5 моль октана?

Глава VII

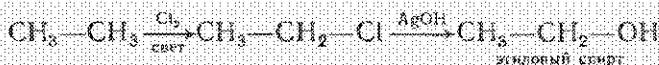
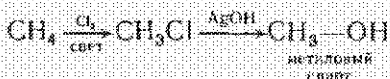
СПИРТЫ

Из курса органической химии повторите главу I (с. 143), а также материал, помещенный в таблице 81 (с. 190).

Известно много органических веществ, в состав которых, кроме углерода и водорода, входит также кислород. Первый класс таких соединений, рассматриваемых нами, — класс *спиртов*.

§ 1. Одноатомные предельные спирты

Строение молекул. Нам уже известно, что в молекулах алканов атомы водорода могут замещаться атомами галогенов (с. 152). В связи с этим возникает вопрос: нельзя ли атомы водорода в алканах заместить гидроксильной группой OH и как это можно сделать? Для этой цели сначала получают галогеноалканы и затем действуют на них гидроксидом серебра (I):



Таким путем алканы практически можно превратить в соответствующие *одноатомные спирты* (содержащие одну гидроксильную группу).

Наличие в молекулах спиртов гидроксильной группы можно доказать и другим путем. В качестве примера рассмотрим, как экспериментально определяют строение молекулы этилового спирта.

Элементарным анализом этилового спирта доказано, что в его состав входят: углерод С — 0,5217 мас. д., кислород О — 0,3478 мас. д. и водород Н — 0,1305 мас. д. Плотность паров этилового спирта по водороду 23. Пользуясь этими данными, можно вывести молекулярную формулу этилового спирта:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{0,5217}{12} : \frac{0,1305}{1} : \frac{0,3478}{16} = \\ = 0,0435 : 0,1305 : 0,0217 = 4,35 : 13,05 : 2,17 = 2 : 6 : 1$$

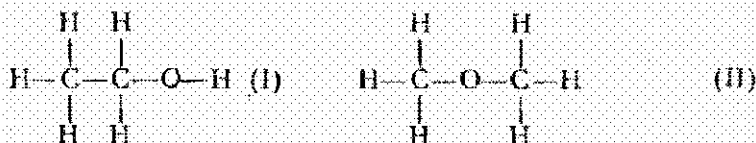
Следовательно, простейшая формула этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Пользуясь относительной плотностью по водороду, находим молярную массу этилового спирта:

$$M = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 23 = 46$$

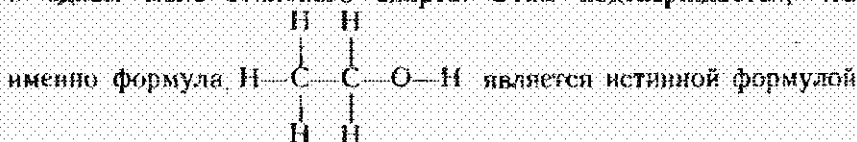
$$M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 46 \text{ г/моль}$$

Вывод: простейшая формула этилового спирта является его молекулярной формулой.

Согласно теории строения А. М. Бутлерова, этой формуле соответствуют две структурные:

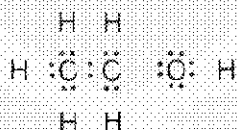


Возникает вопрос: какая из структурных формул соответствует строению молекулы этилового спирта? На основе тезиса о том, что строение молекул определяет свойства веществ, можно прийти к следующему выводу: в молекуле вещества, строение которой соответствует первой структурной формуле, один из водородных атомов связан с атомом кислорода. Данная химическая связь более полярна (ближе к ионной связи), чем химическая связь между атомами углерода и водорода. По аналогии с кислотами можно ожидать, что атомы металлов будут вытеснять тот водородный атом, который связан с атомом кислорода. Эксперимент доказывает, что этиловый спирт действительно реагирует с активными металлами. При нормальных условиях из 46 г этилового спирта вытесняется 11,2 л водорода, т. е. $\frac{1}{6}$ часть из всего количества водорода, которое имеется в одном моле этилового спирта. Этим подтверждается, что



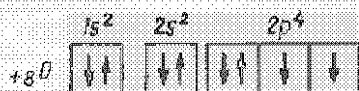
соответствует другое вещество — диметиловый эфир, который с металлами не реагирует.

Электронную формулу этилового спирта изображают так:

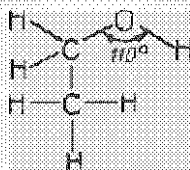


Из электронной формулы видно, что в молекуле спирта (как и в молекуле воды) одна из химических связей между атомом кислорода и атомом водорода очень полярна.

Как же кислород образует химическую связь с углеродом и водородом? Для этого нужно вспомнить схему размещения электронов атома кислорода по энергетическим уровням и подуровням:



Валентные электроны образуют два взаимно перпендикулярных электронных облака гантелеобразной формы. Одно из них перекрывается с гибридным облаком атома углерода и образует химическую связь между атомом углерода и атомом кислорода ($-\text{C}-\text{O}-$). Второе облако, которое расположено перпендикулярно первому, перекрывается s-электронным облаком атома водорода. В результате перекрывания электронных облаков происходит нарушение равновесия в распределении электронной плотности. В молекулах этанола угол между валентными электронными облаками атома кислорода достигает 110° :



Примерно такой же угол имеется и в молекулах других одноатомных спиртов. В молекуле воды он немного меньше — примерно 105° .

Исходя из анализа строения молекул, спиртам можно дать такое определение:

Спиртами называются производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными (гидроксо) группами.

Гидроксильная группа $-\text{OH}$ является функциональной группой спиртов.

Функциональными группами называются группы атомов, которые обуславливают характерные химические свойства данного класса веществ.

Общая формула одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 208).

Изомерия и номенклатура. Из формулы метана можно вы-

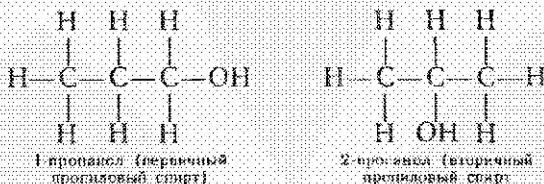
вести только одну формулу спирта CH_3OH или $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$.

Его называют метанолом или метиловым спиртом.

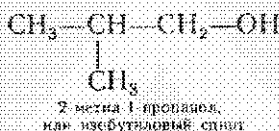
Названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса -ол. Цифрой в начале названия указывают атом углерода, при котором находится гидроксильная группа.

Этану CH_3-CH_3 также соответствует один одноатомный спирт, формула которого $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$. Это этанол.

Из формулы пропана в зависимости от места гидроксильной группы в молекуле можно вывести две формулы одноатомного спирта:



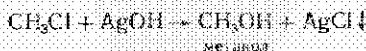
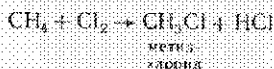
Из формулы бутана $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и изобутана (2-метилпропана) можно вывести формулы четырех одноатомных спиртов, например:



Из формул пентана и его изомеров можно вывести 8 формул различных спиртов. Как видно из этих примеров, изомерия спиртов обуславливается двумя причинами: *изомерией углеродного скелета* (прямая или разветвленная цепь углеродных атомов) и *изомерией, которая зависит от положения гидроксильной группы в молекуле* (у первичного, вторичного или третичного атома углерода¹).

Ответьте на вопросы 5 и 6 (с. 208).

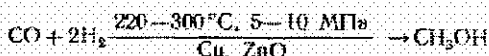
Получение. В лаборатории спирты можно получить по общему методу из соответствующих углеводородов, действуя на них галогенами, а затем на образовавшиеся галогенопроизводные — гидроксидом серебра:



¹ Первичным называется такой атом углерода, который связан только с одним атомом углерода. Вторичный атом углерода связан с двумя, а третичный — с тремя атомами углерода.

Вместо гидроксида серебра можно также применять разбавленные растворы гидроксидов натрия, калия и кальция. Этим способом на производстве получают, например, пентиловые спирты (молекулярная формула $C_5H_{11}OH$).

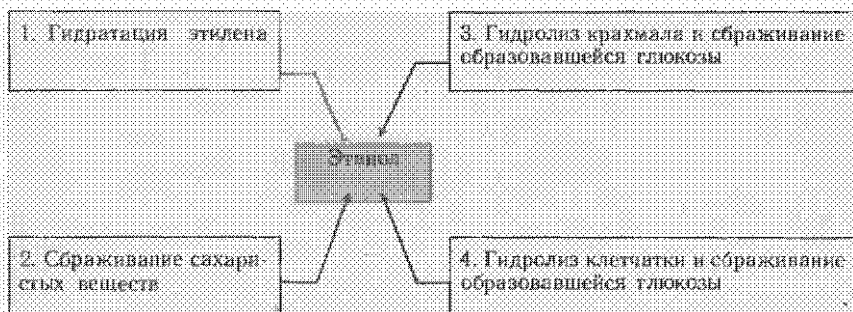
Наибольшее промышленное значение имеют метанол и этанол. Метанол получают главным образом из водяного газа:



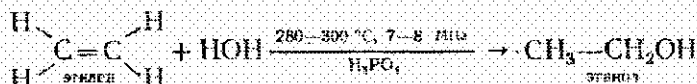
Раньше метанол получали из продуктов парализа древесины (с. 56), поэтому сохранилось его старое название — древесный спирт.

Самый распространенный из спиртов — этанол — в промышленности получают различными способами (схема 50).

Схема 50

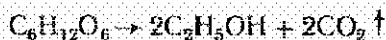


1. На современном производстве этанол получают гидратацией этилена при помощи водяного пара:



Однако в этих условиях только около 0,05 объемных долей этилена превращается в этанол. Поэтому образовавшийся спирт отделяют от смеси и непрореагировавший этилен повторно вводят в контактный аппарат (принцип циркуляции). Контактный аппарат представляет собой стальную колонну, высота которой примерно 10 м. Она выложена медными пластинками (они предохраняют сталь от коррозии) и заполнена катализатором — ортофосфорной кислотой на твердом носителе. Из колонны продукты реакции поступают в теплообменник, где охлаждаются и отдают теплоту этилену, поступающему на гидратацию. Этанол из водного раствора отделяют в ректификационной башне.

2. Наиболее старый метод получения этанола — сбраживание сахаристых веществ, содержащих глюкозу. При этом дрожжевые грибки вырабатывают особые вещества — ферменты, которые являются как бы органическими катализаторами. Процесс спиртового брожения глюкозы (виноградный сахар) в упрощенном виде можно изобразить так:



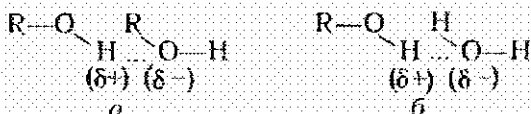
Этот процесс происходит при производстве вин.

3. Позднее этанол стали получать из крахмалосодержащих продуктов. По этому методу крахмал при гидролизе в присутствии ферментов превращается в глюкозу, из которой в процессе брожения образуется спирт.

4. Значительные количества этанола получают из древесины — гидролиз клетчатки и последующее сбраживание образовавшейся глюкозы. Из 1 т сухих древесных опилок можно получить примерно 200 л этанола. Такое же количество спирта получают из 0,7 т зерна или 1,5 т картофеля.

Ответьте на вопросы 7 и 8 (с. 208).

Физические свойства. Одноатомные предельные первичные спирты с короткой цепью углеродных атомов — жидкости, а высшие (начиная с $C_{12}H_{25}OH$) — твердые вещества. С увеличением молекулярной массы спиртов повышаются их температуры кипения. По сравнению с соответствующими углеводородами температуры кипения спиртов гораздо выше. Это можно объяснить образованием особого рода химических связей, называемых водородными. Водородная связь может образоваться как между молекулами спиртов (а), так и между молекулами спиртов и воды (б):



В молекулах спиртов и воды водородные связи образуются за счет свободных электронных пар у атомов кислорода: атом кислорода может взаимодействовать с атомами водорода другой молекулы, имеющими небольшой положительный заряд. Прочность водородной связи примерно в десять раз меньше обычной ковалентной связи. Ассоциация (объединение) молекул в результате образования водородных связей и является причиной, почему спирты кипят при гораздо более высокой температуре по сравнению с соответствующими углеводородами.

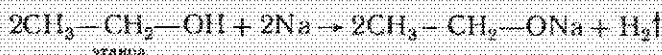
Метанол, этанол и пропанол в воде растворяются в неограниченных количествах. Растворимость других гомологов значительно меньше. Высшие спирты (начиная с $C_{11}H_{23}OH$) в воде практически нерастворимы.

Метанол, этанол и 1-пропанол имеют специфический алкогольный запах, у следующих за ними гомологов сильный запах, у некоторых — неприятный. Высшие спирты запаха не имеют.

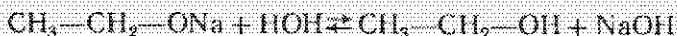
Метанол (метиловый спирт) CH_3OH очень ядовит! Уже небольшая его доза может вызвать слепоту или оказаться смертельной.

Химические свойства. 1. Одноатомные спирты не обладают ни ярко выраженными щелочными, ни кислотными свойствами. Водные растворы спиртов на индикаторы не действуют.

2. Спирты подобно воде реагируют с активными металлами. Так, например, при взаимодействии натрия с этанолом образуется этилат натрия и выделяется водород:



Этилат натрия в воде подвергается гидролизу:

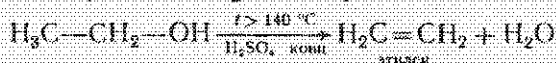


Равновесие сильно смещено вправо.

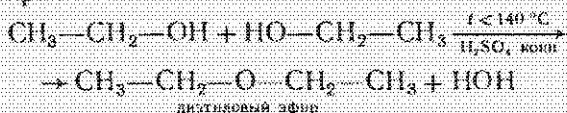
3. В присутствии концентрированной серной кислоты спирты реагируют с галогеноводородными кислотами и образуют галогенопроизводные углеводов:



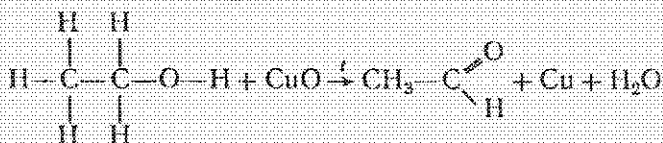
4. В присутствии водоотнимающих веществ и при повышенной температуре от молекул спиртов отщепляется вода и образуются непредельные углеводороды:



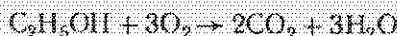
При избытке спирта и более низкой температуре получают простые эфиры:



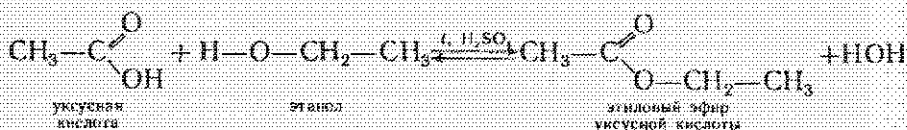
5. Одноатомные первичные спирты относительно легко окисляются. При этом образуются альдегиды. Если, например, в этанол опустить накалившую медную спираль, покрытую оксидом меди (II), то спираль становится блестящей, появляется специфический, неприятный запах ацетальдегида:



Этанол в воздухе горит синеватым пламенем:



6. Спирты реагируют с кислотами с образованием сложных эфиров (с. 237):



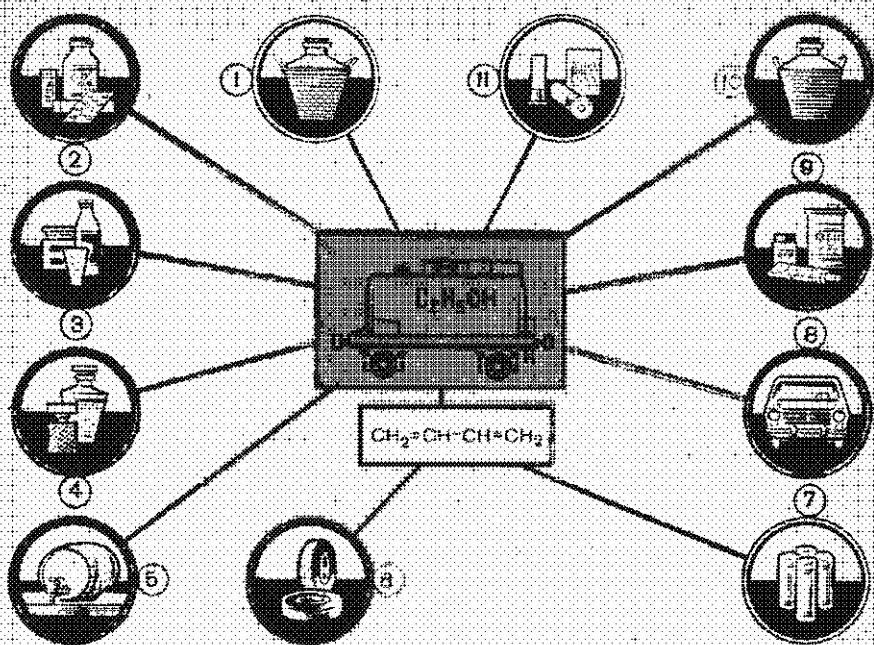


Рис. 154. Применение этанола:

1 — получение уксусной кислоты; 2 — лекарства; 3 — фруктовых вод; 4 — духов и одеколонов; 5 — спиртных напитков; 6 — буталиенистого и 7 — бутадиевстирного каучука; 8 — горючего для двигателей; 9 — красителей, лаков и полиур; 10 — растворителей; 11 — бездымного пороха.

7. Спирты можно подвергать реакциям дегидрирования и дегидратации (с. 171).

Ответьте на вопросы 9—13 (с. 208). Решите задачи 1—4 (с. 209).

Применение. Этанол широко применяют в разных отраслях народного хозяйства (рис. 154). В больших количествах его используют при производстве синтетических каучуков. Он является также растворителем и исходным материалом для производства лаков, медикаментов и душистых веществ. Из него получают уксусную кислоту, диэтиловый эфир, различные сложные эфиры, красители и другие вещества. Этанол в медицине применяют как дезинфицирующее средство. Из этанола изготовляют также алкогольные напитки. Но следует учесть, что этанол — это наркотическое вещество. Он быстро всасывается в кровь и возбуждающе действует на организм. Спиртные напитки вызывают тяжелые заболевания нервной системы, органов пищеварения, сердца и кровеносных сосудов.

В некоторых странах этанол применяют в качестве горючего в моторах внутреннего сгорания. Этанол, предусмотренный для технических нужд, подвергают денатурации, т. е. делают его непригодным для питья (добавляют к нему вещества с неприятным вкусом и красители).

Метанол главным образом используется для производства

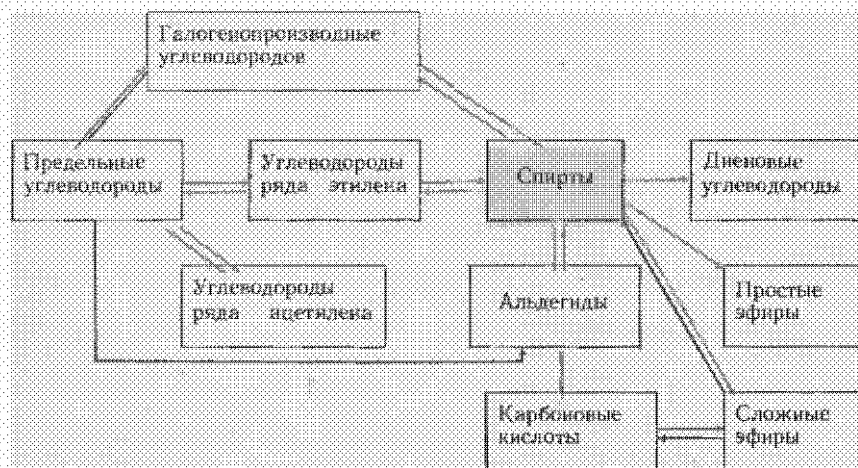
формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Его применяют также в качестве растворителя лаков и красок.

Пентидовые спирты идут на производство сложных эфиров, которые в свою очередь используют в парфюмерии. Изопентидовый спирт — реагент для определения жирности молочных продуктов.

Ответьте на вопросы 14 (с. 209).

Генетическая связь одноатомных предельных спиртов наглядно показана на схеме 51.

Схема 51



Выполните упражнения 15—17 (с. 209).

1. Какие вещества называются спиртами? Напишите структурные формулы известных вам спиртов.

2. Как на основе экспериментальных данных можно вывести молекулярные и структурные формулы спиртов?

3. Составьте электронные формулы метанола, этанола и воды. Поясните, как при перекрывании соответствующих электронных облаков образуются химические связи в молекуле воды и гидроксильной группе спиртов.

4. Один из атомов водорода в молекулах одноатомных спиртов является более подвижным. Приведите соответствующую схему.

5. Какие виды изомерии характерны для спиртов? Ответ поясните структурными формулами.

6. Составьте структурные формулы для всех одноатомных спиртов, молекулярная формула которых C_3H_7OH . Напишите их названия.

7. Как из пропана можно получить 1-пропанол? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8. Как на производстве получают этанол и метанол? Напишите уравнения соответствующих реакций.

9. Охарактеризуйте физические свойства спиртов.

10. Что такое водородная связь и как можно объяснить ее образование?

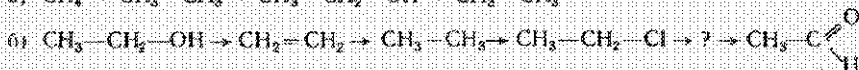
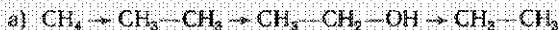
11. Почему температура кипения спиртов намного выше, чем у соответствующих углеводородов?

12. Охарактеризуйте химические свойства спиртов. Напишите уравнения соответствующих реакций.

13. Напишите уравнения реакций, при помощи которых 1-пропанол можно превратить в 2-пропанол.

14. Какое применение имеют метанол и этанол?

15. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



16. Согласно схеме 51 и используя материал о генетических связях, составьте уравнения соответствующих реакций.

17. Составьте конспект ответа, характеризующего метанол, этанол и 1-пропанол (1, с. 43).

1. Какой объем воздуха необходим для сжигания 1 л метанола ($\rho = 0,80 \text{ г/см}^3$)?

2. Оксид углерода (IV), который образовался при сжигании 100 г раствора глюкозы, пропустили через гидроксид кальция. Выпали в осадок 10 г карбоната кальция. Вычислите массовую долю глюкозы в растворе.

3. Сколько литров раствора, содержащего 0,96 массовых долей, или 96%, этанола ($\rho = 0,80 \text{ г/см}^3$), можно получить из 1000 м³ этилена (н. у.)?

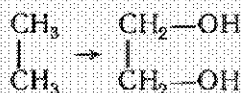
4. Чтобы сжечь водород, который выделился при взаимодействии 1-пропанола с металлическим натрием, потребовалось 10 л воздуха. Вычислите, сколько граммов пропанола прореагировало.

§ 2. Многоатомные спирты

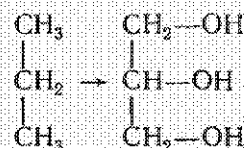
К многоатомным спиртам относятся органические соединения, в молекулах которых содержится несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

Формулы многоатомных спиртов, как и одноатомных, можно вывести из формул соответствующих углеводородов, заменяя в них атомы водорода гидроксильными группами.

Если, например, в формуле молекулы этана гидроксильными группами замещены два атома водорода (у каждого атома углерода по одному), то получится формула молекулы двухатомного спирта этиленгликоля (1,2-этандиола):



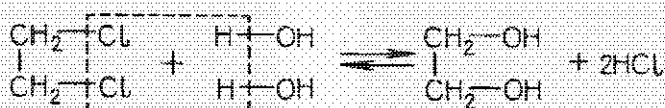
Из формулы пропана можно вывести формулу трехатомного спирта глицерина (1,2,3-пропантриола):



Эти многоатомные спирты имеют большое практическое значение.

Получение. Нам уже известно, что этиленгликоль образуется при окислении этилена перманганатом калия (с. 165). Этилен-

гликоль и глицерин можно получить из галогенопроизводных соответствующих углеводородов:

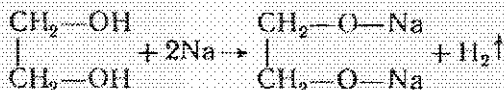


Чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо, образующуюся соляную кислоту нейтрализуют щелочью.

Глицерин на производстве получают из пропилена, который образуется при крекинге нефти, а также из жиров (с. 240 — 241).

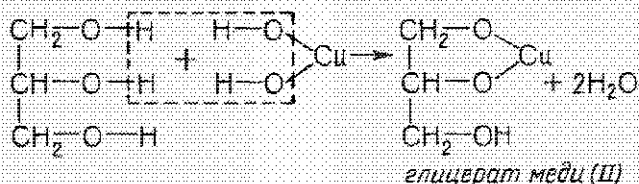
Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса. Они хорошо растворяются в воде и в этаноле. Этиленгликоль кипит при температуре 197,6°C, а глицерин — при 290°C.

Химические свойства этиленгликоля и глицерина сходны с химическими свойствами одноатомных спиртов. Так, например, *многоатомные спирты реагируют с активными металлами:*



Подобно одноатомным спиртам, они *реагируют с галогеноводородами.*

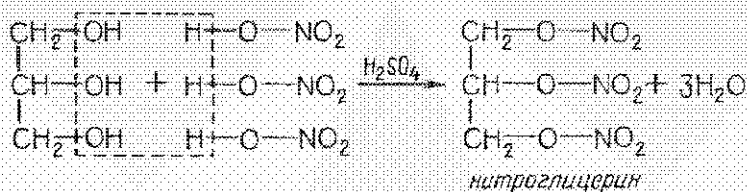
Для многоатомных спиртов характерны и некоторые специфические химические свойства. Так, например, если к свежеприготовленному гидроксиду меди (II) в присутствии щелочи приливают глицерин и смесь встряхивают, то осадок растворяется и образуется раствор ярко-синего цвета — глицерат меди (II). Это *качественная реакция на многоатомные спирты*. Уравнение этой реакции можно изобразить так:



Данная реакция показывает, что многоатомные спирты обладают слабыми кислотными свойствами. Накопление гидроксильных групп в их молекулах придает большую подвижность атомам водорода по сравнению с одноатомными спиртами. Это результат взаимного влияния гидроксильных групп друг на друга.

Глицерин взаимодействует с азотной кислотой, в результате образуется нитроглицерин — сложный эфир азотной кислоты и глицерина¹:

¹ Название «нитроглицерин» историческое и не соответствует строению молекулы этого вещества (с. 256).

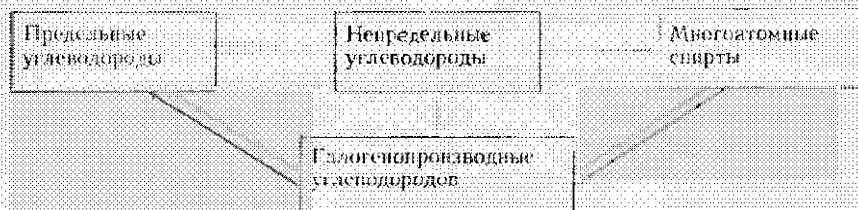


Применение. Этиленгликоль применяют для приготовления антифризов — незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях: 36,4-процентный водный раствор этиленгликоля замерзает при -20°C , 52,6-процентный — при -40°C , а 66-процентный — только при -60°C . Этиленгликоль применяют также для синтеза некоторых органических соединений. Так, например, его используют для синтеза высокомолекулярного вещества — ценного синтетического волокна лавсана. Этиленгликоль идет также на производство взрывчатых веществ.

Глицерин применяют для получения нитроглицерина и антифризов. Кроме того, глицерин используется в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу), в кожевенном производстве (для предохранения от высыхания), в текстильной промышленности (для придания тканям мягкости и эластичности) и т. д. В медицине 1-процентный раствор нитроглицерина в спирте служит в качестве одного из средств, расширяющих кровеносные сосуды.

Генетическая связь двухатомных спиртов с другими классами органических соединений показана на схеме 52.

Схема 52



Ответьте на вопросы 1–7 (с. 211–212). Решите задачи 1–3 (с. 212).

- Какие соединения называются многоатомными спиртами? Напишите молекулярную, структурную и электронную формулы 1,2,4-бутантриола.
- Как можно получить этиленгликоль и глицерин? Составьте уравнения соответствующих реакций.
- Охарактеризуйте физические свойства этиленгликоля и глицерина. Напишите уравнения соответствующих реакций и перечислите одинаковые и различные свойства одноатомных и многоатомных спиртов.
- Для каких целей применяют этиленгликоль и глицерин?
- Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 а) $\text{CH}_3-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
 б) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

6. Согласно схеме 52 и используя материал о генетических связях, составьте уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте конспект ответа, характеризующего этиленгликоль и глицерин (I, с. 43).

1. Какой объем газа выделился, если на 3,6 г глицерина подействовали металлическим натрием, взятым в избытке (н. у.)?

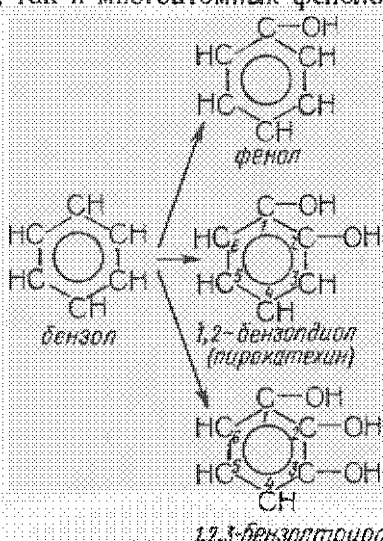
2. Сколько этиленгликоля можно получить из 108 м³ этилена, если известно, что выход его составляет 0,78 массовых долей, или 78%, по сравнению с теоретическим?

3. При действии избытка металлического натрия на смесь, содержащую 6,2 г этиленгликоля и неизвестную массу глицерина, выделилось 5,6 л водорода (н. у.). Выяслите состав смеси в процентах.

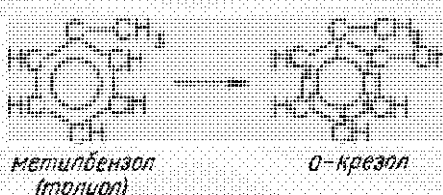
Глава VIII ФЕНОЛЫ

К фенолам относятся производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.

Например, из формулы бензола можно вывести формулы как одноатомных, так и многоатомных фенолов:

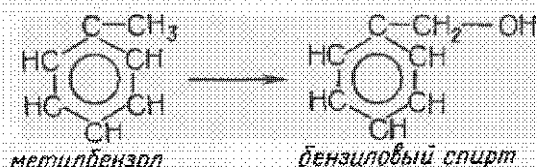


Из формулы метилбензола (толуола) тоже можно вывести формулы веществ, которые относятся к фенолам. Такие вещества называются крезолами, например:



Производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильные группы в боковой цепи, относятся к ароматическим спиртам.

Так, например, из формулы метилбензола можно вывести формулу ароматического спирта (бензилового спирта):



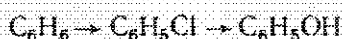
Ароматические спирты по своим химическим свойствам сходны с одноатомными предельными спиртами.

Практическое значение имеет фенол.

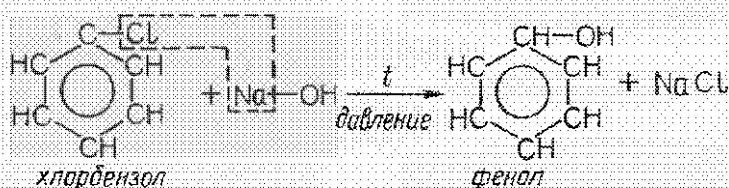
Фенол

Строение молекулы. В состав молекулы фенола входит бензольное ядро (с. 185). Если мысленно вычесть из формулы бензола один атом водорода, то получается группа атомов C_6H_5- , называемая радикалом *фенилом*. В отличие от радикалов предельных углеводородов (CH_3- , C_2H_5- и т. д.), фенилрадикал C_6H_5- обладает свойством несколько оттягивать к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы. Поэтому в молекуле фенола химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода становится более полярной, а водородный атом более подвижен и реакционноспособен.

Получение. Вам уже известно, что фенол выделяют из каменноугольной смолы (с. 197). Однако потребность в феноле настолько велика, что этого источника оказывается далеко не достаточно. Разработаны синтетические методы получения фенола. Один из них осуществляется по схеме



Атом галогена с бензольным ядром связан более прочно, чем с радикалами предельных углеводородов, поэтому для его замещения на гидроксильную группу требуются более жесткие условия:



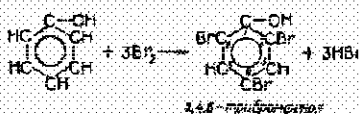
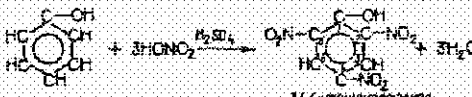
Но этот способ экономически относительно дорогой. В нашей стране разработаны более дешевые способы получения фенола из бензола. Их рассматривают в специальных курсах органической химии.

Ответьте на вопросы 1—3 (с. 216).

Физические свойства. Фенол — бесцветное, кристаллическое вещество с характерным запахом. Его температура плавления $40,9^{\circ}\text{C}$. В холодной воде он мало растворим, но уже при 70°C растворяется в любых отношениях. *Фенол ядовит!*

Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензольного ядра, которые взаимно влияют друг на друга. Наличие гидроксильной группы предопределяет сходство фенола со спиртами (табл. 83). Влияние бензольного ядра на гидроксильную группу обуславливает большую подвижность ее водородного атома. Поэтому фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами (табл. 83), т. е. обладает свойствами слабых кислот. Его иногда называют карболовой кислотой. Это объясняется тем, что бензольное ядро оттягивает к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы. Чтобы компенсировать это, атом кислорода сильнее притягивает к себе электронную плотность от атома водорода. Вследствие этого ковалентная связь между атомами кислорода и водорода становится более полярной, а атом водорода — более подвижным. Гидроксильная группа в свою очередь придает атомам водорода большую подвижность в положении 2, 4, 6. Это один из примеров, подтверждающих правильность теории А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах.

Таблица 83

Химические свойства фенолов, обуславливаемые	
гидроксильной группой	бензольным ядром
<p>1. Свойства, сходные со свойствами спиртов:</p> $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ <p>фенолят натрия</p>	<p>1. Реакция бромирования:</p>  <p>2,4,6-трибромфенол</p>
<p>2. Свойство, отличающееся от свойств спиртов:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	<p>2. Реакция нитрования:</p>  <p>2,4,6-тринитрофенол</p>

Важнейшие химические свойства фенолов рассмотрены в таблице 83.

Для фенола характерна цветная реакция с хлоридом железа (III) (фиолетовое окрашивание). Ее используют для качественного определения фенола.

Ответьте на вопросы 4—6 (с. 216). Решите задачи 1—3 (с. 216).

Применение. Фенол применяют для производства фенолформальдегидных пластмасс, красителей, лекарств, взрывчатых веществ и других продуктов (рис. 155). Раствор фенола в воде обладает дезинфекционными свойствами.

Тринитрофенол (пикриновая кислота) идет на получение взрывчатых веществ (пикратов — солей пикриновой кислоты). Его используют также при лечении ожогов.

Фенол и его производные — ядовитые вещества. Поэтому при их производстве применяется соответствующее оборудование, препятствующее проникновению этих веществ в окружающую среду.

Генетическая связь фенолов с другими классами органических соединений отражена в схеме 53.

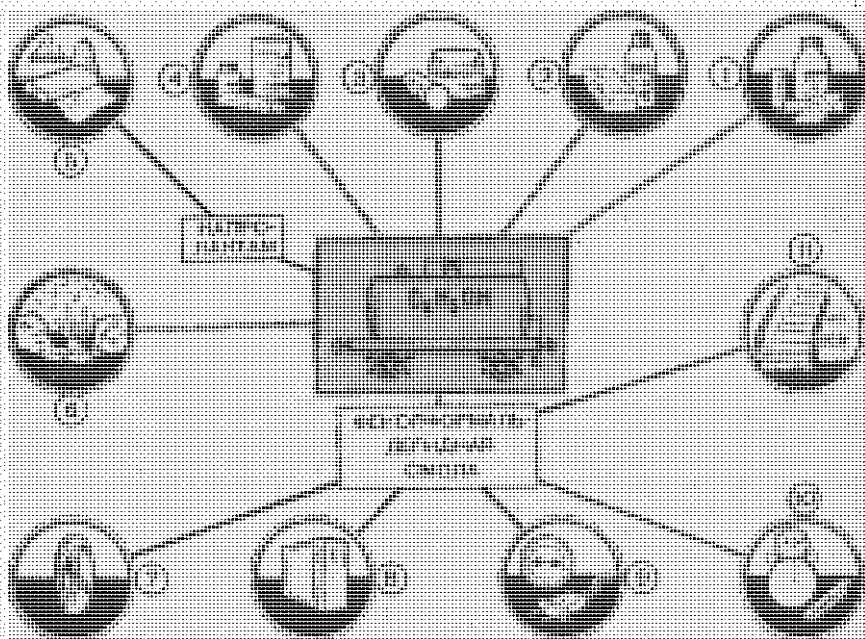
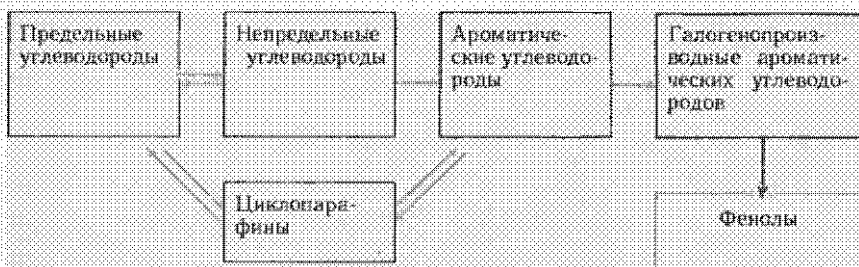


Рис. 155. Применение фенола:

1 — получение лекарств; 2 — вещества для дезинфекции; 3 — фторсоединения; 4 — красители; 5 — капрона; 6 — взрывчатых веществ; 7 — текстилиты; 8 — гетинакса; 9 — карболита; 10 — стеклотекстилиты; 11 — изолюкита.



Выполните упражнения 7—9.

1. Какие вещества относятся к фенолам и какие — к ароматическим спиртам? Изобразите структурные формулы двух-трех представителей, принадлежащих: а) к фенолам; б) к ароматическим спиртам.

2. Составьте электронную формулу фенола и поясните, почему атом водорода в гидроксильной группе более подвижен, чем в молекулах одноатомных спиртов.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить фенол.

4. В результате каких опытов можно убедиться, что в молекуле фенола группы атомов (гидроксильная группа и бензольное ядро) взаимно влияют друг на друга? Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Как из фенола можно получить 2,4,6-тринитрофенол и 2,4,6-трихлорфенол? Составьте уравнения этих реакций.

6. Почему мутнеет водный раствор фенолята натрия: а) если к нему добавляют соляную кислоту; б) если через него пропускают оксид углерода (IV)? Приведите уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществлять следующие превращения:



8. Согласно схеме 53 и используя материал о генетических связях, напишите уравнения соответствующих химических реакций.

9. Составьте конспект ответа, характеризующего фенол (I, с. 43).

1. На раствор, содержащий 0,1 моль фенола, действовали бромной водой, взятой в избытке. Какое вещество и сколько его образовалось?

2. Сожгли 4,7 г фенола и получившийся оксид углерода (IV) пропустили через раствор гидроксида кальция, взятого в избытке. Сколько граммов карбоната кальция образовалось?

3. Вычислите, сколько брома было в растворе, если при действии на него избытком фенолом выпало 24 г осадка.

Лабораторные опыты

Взаимодействие этанола с бромоводородом. Составьте прибор по рисунку 156 и получите бромэтан при взаимодействии этанола с бромоводородом. Для этого в колбу вместимостью 50 мл осторожно налейте по 3 мл этанола и концентрированной кислоты H_2SO_4 . После того как смесь остынет, добавьте по каплям 3 мл воды и внесите 5 г бромиды калия или бромиды натрия, закройте колбу пробкой с холодильником, конец которого опустите в колбу со смесью льда и воды. Во время реакции следите за конденсацией паров бромэтана в холодильнике. После того как в приемник перестанут поступать маслянистые капли, нагревание прекратите.

Содержимое приемника вылейте в делительную воронку и дайте жидкости отстояться. Затем отделите нижний слой бромэтана, добавьте воду, взболтайте и снова налейте в делительную воронку. После отстаивания вновь отделите бромэтан.

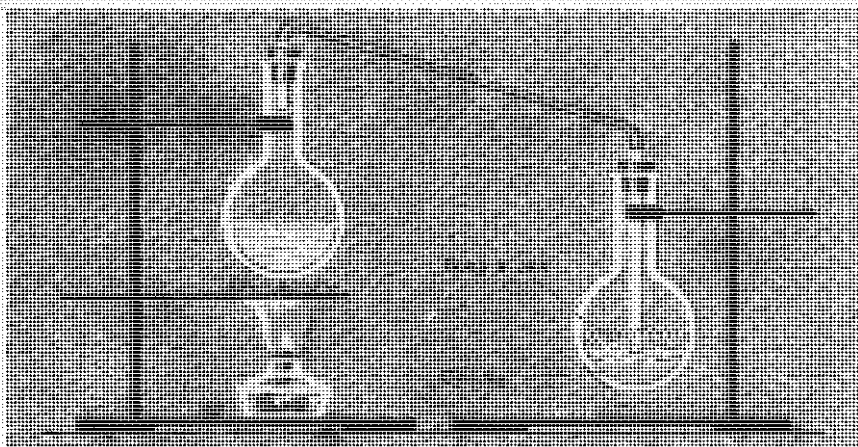


Рис. 156. Синтез бромэтана.

Задание. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Взаимодействие глицерина с натрием. В пробирку с 1–2 мл глицерина поместите очищенный кусочек натрия размером в одну-две спичечные головки. Пробирку слегка нагрейте. Выделяющийся газ подожгите.

Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II). В пробирку налейте 2 мл раствора гидроксида натрия и добавьте немного раствора сульфата меди (II) до выпадения осадка. К осадку прилейте глицерин и взболтайте.

Задания. 1. При помощи каких опытов можно доказать, что глицерин имеет свойства, сходные со свойствами одноатомных спиртов? 2. Какая реакция характерна для глицерина и других многоатомных спиртов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Взаимодействие фенола с натрием и гидроксидом натрия. 1. Всыпьте в пробирку 1 см³ измельченного фенола и подогрейте его. Затем в ту же пробирку поместите очищенный кусочек натрия размером в одну-две спичечные головки. Выделяющийся газ подожгите.

2. Поместите в пробирку немного фенола и прилейте 4–5 мл воды. Содержимое пробирки встряхните. К образовавшейся взвеси прибавьте немного раствора гидроксида натрия и взболтайте.

Задание. На основе проделанных опытов поясните, какими общими отличительными свойствами обладает фенол по сравнению со спиртами. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Вытеснение фенола из фенолята натрия кислотами. Полученный в предыдущем опыте прозрачный раствор фенолята натрия разлейте в две пробирки. К раствору в одной из пробирок прилейте немного соляной кислоты, а через раствор во второй пропустите избыток оксида углерода (IV).

Задание. Почему появляется взвесь, если к прозрачному раствору фенолята натрия добавить раствор кислоты или пропустить через него избыток оксида углерода (IV)? Составьте уравнения соответствующих реакций. Основываясь на ряде вытеснения кислот из солей (I, с. 79), ответьте, какая из кислот является более сильной — угольная или карбоновая.

Глава IX АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды — органические вещества, содержащие функциональную группу — $\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$.

С некоторыми альдегидами мы уже знакомы. Так, например, муравьиный альдегид, или формальдегид, $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ образуется при окислении метанола, уксусный альдегид, или ацетальдегид,

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ — при окислении этанола. В молекулах всех альдегидов группа $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ связана с углеводородным радикалом. Исключением является формальдегид, в молекуле которого альдегидная группа связана с атомом водорода.

Строение молекул. Мы уже знаем, что для определения химической формулы органического вещества небольшое его количество сжигают, а затем исследуют продукты сгорания. Так, например, при сжигании 3,75 г формальдегида получили 2,25 г водяного пара и 5,5 г оксида углерода (IV). Установили, что плотность паров формальдегида по водороду 15. Пользуясь этими данными, находят, сколько углерода и водорода содержится в 3,75 г формальдегида:

$$M(\text{CO}_2) = 12 + 32 = 44; M = 44 \text{ г/моль}$$

$$44 \text{ г CO}_2 \text{ содержит } 12 \text{ г C}$$

$$5,5 \text{ г CO}_2 \quad \gg \quad x_1$$

$$44 : 5,5 = 12 : x_1; x_1 = \frac{5,5 \cdot 12}{44} = 1,5; m(\text{C}) = 1,5 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 + 16 = 18; M = 18 \text{ г/моль}$$

$$18 \text{ г H}_2\text{O} \text{ содержит } 2 \text{ г H}$$

$$2,25 \text{ г H}_2\text{O} \quad \gg \quad x_2$$

$$18 : 2,25 = 2 : x_2; x_2 = \frac{2,25 \cdot 2}{18} = 0,25; m(\text{H}) = 0,25 \text{ г}$$

Находят общую массу углерода и водорода:

$$x_1 + x_2 = 1,5 + 0,25 = 1,75$$

Так как для сжигания было взято 3,75 г формальдегида, то можно вычислить массу кислорода:

$$3,75 - 1,75 = 2; m(\text{O}) = 2 \text{ г}$$

Находят простейшую формулу:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{1,5}{12} : \frac{0,25}{1} : \frac{2}{16} = 0,125 : 0,25 : 0,125 = 1 : 2 : 1$$

Следовательно, простейшая формула исследуемого вещества CH_2O .

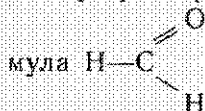
Зная плотность паров формальдегида по водороду, находят его молярную массу:

$$M = 2D_{H_2} = 2 \cdot 15 = 30; M = 30 \text{ г/моль}$$

Находят молярную массу по простейшей формуле:

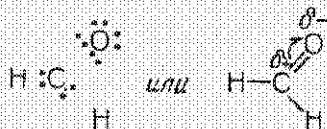
$$M(CH_2O) = 12 + 2 + 16 = 30; M(CH_2O) = 30 \text{ г/моль}$$

Следовательно, молекулярная формула формальдегида CH_2O . Согласно положениям теории строения А. М. Бутлерова, этой молекулярной формуле соответствует только одна структурная формула



Учитывая электроотрицательность элементов

(Н, С, О, 1, с. 123), приходим к выводу, что связи между атомами в молекуле формальдегида должны быть полярными. Поэтому его электронную формулу следует изображать так:



В молекуле формальдегида между атомами углерода и водорода существуют σ -связи, а между атомами углерода и кислорода — одна σ - и одна π -связь (рис. 157).

Электронная плотность, преимущественно π -связи, как наиболее подвижной, смещается от атома углерода к наиболее электроотрицательному атому кислорода.

Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 222). Решите задачу 1 (с. 223)

Изомерия и номенклатура.

Для альдегидов характерна изомерия углеводородного радикала. Он может быть либо с неразветвленной, либо с разветвленной цепью. Названия альдегидов производят от исторических названий соответствующих органических кислот, в которые они превращаются при окислении (муравьиный альдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид и т. д.).

По международной номенклатуре названия альдегидов производят от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса **-аль**, например:

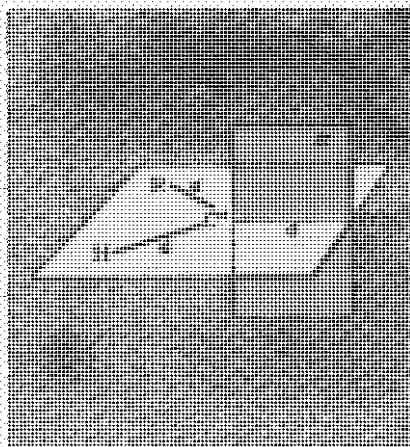
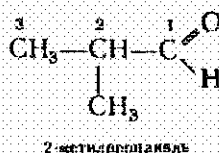
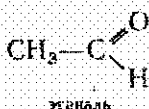
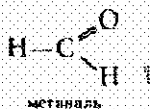
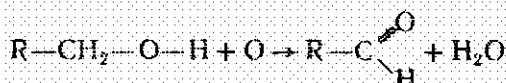


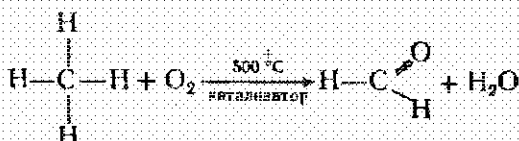
Рис. 157. Образование связей в молекуле формальдегида.



Получение. В лаборатории альдегиды получают окислением первичных спиртов. В качестве окислителей применяют оксид меди (II), пероксид водорода и другие вещества, способные отдавать свой кислород. В общем виде это можно показать так:

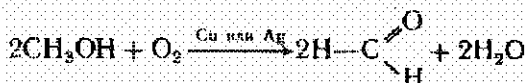


В промышленности альдегиды получают различными способами. Экономически наиболее выгодно получать метаналь *непосредственным окислением метана* кислородом воздуха в специальном реакторе:



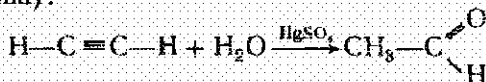
Чтобы метаналь не успел окислиться, смесь метана с воздухом через зону реакции пропускают с большой скоростью.

Метаналь в промышленности получают также *окислением метанола*, пропуская его пары вместе с воздухом через реактор с раскаленной медной или серебряной сеткой:

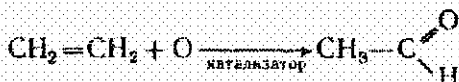


Однако этот способ экономически менее выгодный.

Этаналь в промышленности получают *гидратацией ацетилена* в присутствии солей ртути в качестве катализатора (реакция М. Г. Кучерова):



Так как в этой реакции в качестве катализатора используются ядовитые вещества — соли ртути, то в последнее время разработан новый метод получения ацетальдегида: пропускают смесь этилена с воздухом через водный раствор солей меди, железа и палладия. Упрощенно процесс можно изобразить так:

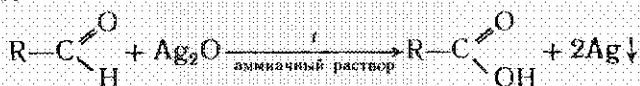


Ответьте на вопросы 3—5 (с. 222—223). Решите задачи 2 и 3 (с. 223).

Физические свойства. Метаналь — бесцветный газ с резким запахом. Раствор метанала в воде (35—40%) называется формалином. Остальные члены ряда альдегидов — жидкости, а высшие альдегиды — твердые вещества.

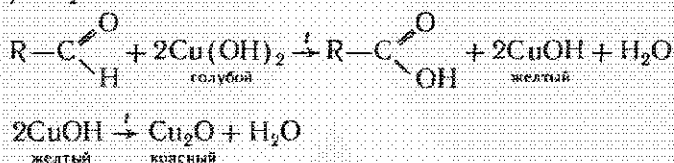
Химические свойства. Для альдегидов наиболее характерны реакции окисления и присоединения.

1. Реакции окисления. 1) Качественной реакцией на альдегиды является реакция серебряного зеркала. Для ее осуществления в чистую пробирку наливают аммиачный раствор оксида серебра (I)¹, к нему добавляют раствор альдегида и нагревают:



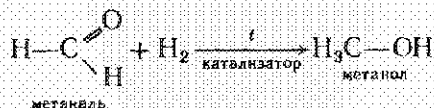
Восстановленное серебро оседает на стенках пробирки в виде блестящего налета, а альдегид окисляется в соответствующую органическую кислоту.

2) Другой характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II). Если к голубому осадку гидроксида меди (II) прилить раствор альдегида и смесь нагреть, то сначала появляется желтый осадок гидроксида меди (I), который при дальнейшем нагревании превращается в красный оксид меди (I) Cu_2O :



В этой реакции окислителем является медь со степенью окисления +2, которая восстанавливается до степени окисления +1.

2. Реакции присоединения обусловлены наличием в карбонильной группе π -связи, которая легко разрывается. По месту ее разрыва происходит присоединение атомов и атомных групп. Так, например, при пропускании смеси метанала с водородом над нагретым катализатором происходит его восстановление в метанол:



Аналогично присоединяют водород и другие альдегиды.

Ответьте на вопросы 6—8 (с. 223). Решите задачу 4 (с. 223).

¹ Ag_2O в воде практически не растворяется, но с аммиаком образует растворимое соединение $[\text{Ag}(\text{I}_2\text{N})_2]\text{OH}$.

Применение. Наибольшее применение имеют метаналь и этаналь. Большое количество метанала используется для получения фенолформальдегидной смолы, которую получают при взаимодействии метанала с фенолом. Эту смолу используют для производства различных пластмасс. Пластмассы, изготовленные из фенолформальдегидной смолы в сочетании с различными наполнителями, называются фенопластами. При растворении фенолформальдегидной смолы в ацетоне или спирте получают различные лаки.

При взаимодействии метанала с карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получают карбамидную смолу, а из нее — аминопласты. Из этой пластмассы изготавливают микропористые материалы для нужд электротехники.

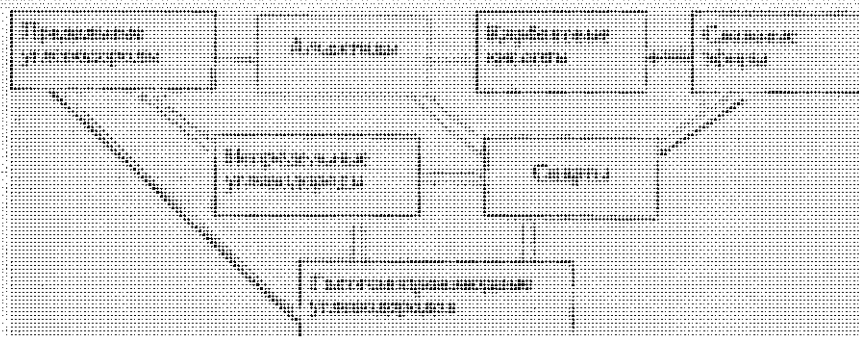
Метаналь необходим также для производства некоторых лекарственных веществ и красителей.

Широко применяется водный раствор, содержащий 0,4 мас. д., или 40%, метанала, — формалин. Его использование основано на свойстве свертывать белок. Так, например, в кожевенном производстве дубящее действие формалина объясняется свертыванием белка, в результате чего кожа твердеет и не подвергается гниению. На этом же свойстве основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Иногда формалин используется для дезинфекции и протравливания семян.

Этаналь в основном идет на производство уксусной кислоты (с. 227).

▲ Генетическая связь альдегидов с другими классами органических соединений показана на схеме 54.

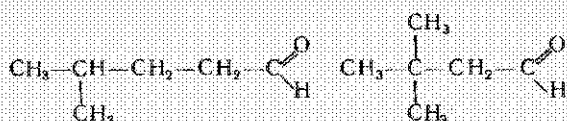
Схема 54



Ответьте на вопросы и выполните упражнения 9—14 (с. 223).

1. Какие соединения относятся к альдегидам? Напишите общие формулы альдегидов и кетонов.
2. На основе представлений об электронных облаках поясните, каково строение функциональных групп альдегидов и чем оно отличается от строения функциональных групп спиртов.
3. Изобразите структурные формулы всех альдегидов, молекулярная формула которых $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, и назовите их названия.

4. Приведите названия веществ, имеющих следующие структурные формулы:



5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить альдегиды в лаборатории и в промышленности.

6. Составьте уравнения реакций окисления 1-пропанола и 2-пропанола. В чем сходство и отличие строения молекул полученных продуктов?

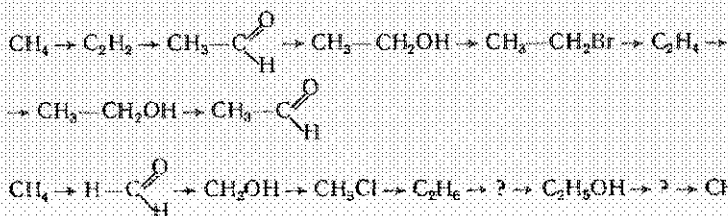
7. Как можно двумя способами доказать, что в данном растворе содержится альдегид? Составьте уравнения соответствующих реакций.

8. Основываясь на строении функциональной группы, поясните, почему для альдегидов характерны реакции присоединения.

9. Перечислите области применения важнейших альдегидов. На каких свойствах основано их использование?

10. Что такое фенопласты?

11. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



12. Напишите формулы и названия спиртов, альдегидов и кислот, которые можно вывести из формул метана, этана, пропана, *n*-бутана, *n*-пентана и гексана.

13. Согласно схеме 54 и используя материал о генетических связях, составьте уравнения соответствующих химических реакций.

14. Составьте конспект ответа, характеризующего метаналь и этаналь (1, с. 43).

1. При сжигании 7,5 г органического вещества образуется 4,5 г водяных паров и 11 г оксида углерода (IV). Найдите молекулярную формулу и назовите это вещество, если известно, что плотность его паров по водороду равна 15.

2. Окислили 2 моль метанола, а образовавшийся метаналь растворили в 200 г воды. Вычислите содержание метанала в растворе в процентах.

3. Какой объем воздуха потребуется для окисления метанола, если нужно получить 1 т раствора, содержащего 0,4 массовой доли, или 40% метанала?

4. При окислении этанала выделилось 2,7 г серебра. Вычислите, сколько ацетилена (по объему и массе) потребовалось для получения необходимой массы этанала (и. у.).

Лабораторные опыты

Получение этанала окислением этанола. В пробирку налейте не более 0,5—1 мл этанола и погрузите в него раскаленную спираль из медной проволоки. Появляется специфический запах, а медная проволока приобретает характерный для металлической меди блеск.

Задание. Какие вещества образуются в этом опыте? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Окисление метанала (этанала) оксидом серебра (II). Тщательно вымойте пробирку. Для этого налейте в нее концентрированный раствор гидроксида натрия и несколько минут нагревайте до кипения. Затем гидроксид натрия вылейте и пробирку несколько раз сполосните дистиллированной водой. В чистую

пробирку налейте 2 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 0,02 мас. д., или 2%, AgNO_3 , и к нему добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака до растворения появившегося вначале осадка. К полученному раствору добавляйте несколько капель раствора метанала или этанала. Пробирку поместите в стакан с горячей водой. На стенках пробирки образуется осадок металлического серебра.

Окисление метанала (этанала) гидроксидом меди (II). В пробирку налейте 1 мл (раствор этанала) и добавьте по 1 мл раствора, содержащего 0,02 мас. д., или 2%, CuSO_4 , и раствора, содержащего 0,1 мас. д., или 10%, NaOH . Полученную смесь нагревайте. Образуется синий студенистый осадок. При нагревании осадок растворяется и жидкость приобретает желтый, а затем красный цвет.

Задания. 1. Что образуется при окислении альдегидов? Как можно отличить альдегиды от других органических веществ? 2. Почему при взаимодействии альдегидов с гидроксидом меди (II) появляется желтый, а затем красный цвет? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Глава X

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты являются распространенными в быту и промышленности органическими соединениями. Уксусная кислота — одна из первых кислот, которая была известна человеку. Уже в древние времена она была выделена из уксуса, а последний получался при скисании вина.

С карбоновыми кислотами мы уже встречались при изучении химических свойств альдегидов. В молекулах карбоновых кислот содержится характерная группировка атомов — $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ — карбоксильная группа. Так она названа потому, что состоит из карбонильной группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ и гидроксильной группы $-\text{OH}$.

Карбоновые кислоты — это органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом или водородным атомом.

Карбоновые кислоты классифицируют: а) в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле на *одноосновные, двухосновные и многоосновные*; б) в зависимости от строения радикала на *предельные, непредельные и ароматические*.

Вначале ознакомимся с одноосновными предельными карбоновыми кислотами.

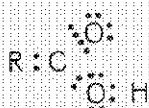
§ 1. Одноосновные предельные карбоновые кислоты

К одноосновным предельным карбоновым кислотам относят органические вещества, в молекулах которых имеется одна

карбоксильная группа, связанная с радикалом предельного углеводорода или с атомом водорода.

Строение молекул карбоновых кислот можно установить теми же методами, которые были рассмотрены при изучении альдегидов (с. 218).

Электронные формулы предельных одноосновных кислот следующие:

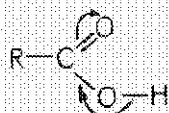


Атом водорода в гидроксильной группе карбоновых кислот гораздо более подвижен, чем в молекулах спиртов. Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус в красный цвет, так как отщепляют ионы водорода:



Отличие свойств спиртов и карбоновых кислот объясняется тем, что в первых гидроксильная группа связана с углеводородным радикалом, а во вторых — с карбонильной группой. Ослабление связи между кислородом и водородом в гидроксильной группе объясняется разностью электроотрицательностей атомов углерода, кислорода и водорода (I, с. 123). Атом углерода карбонильной группы приобретает некоторый положительный заряд (электронная плотность сдвигается от него в сторону атома кислорода карбонильной группы). В результате этот атом притягивает к себе электронное облако от атома кислорода гидроксильной группы. Компенсируя смещенную электронную плотность, атом кислорода гидроксильной группы оттягивает к себе электронное облако соседнего атома водорода. Вследствие этого связь между атомом кислорода и водородом в гидроксильной группе становится более полярной и атом водорода приобретает большую подвижность.

Сдвиг электронов в карбоксильной группе можно изобразить следующей схемой:



Ответьте на вопросы 1—3 (с. 233). Решите задачу 1 (с. 235).

Изомерия и номенклатура. Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот аналогична изомерии альдегидов (с. 219).

Чаще всего употребляются исторически сложившиеся названия кислот (муравьиная, уксусная и т. д.). По международной номенклатуре их образуют от названий соответствующих углеводородов с прибавлением слова «кислота», например:

метановая кислота $\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, этановая кислота $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

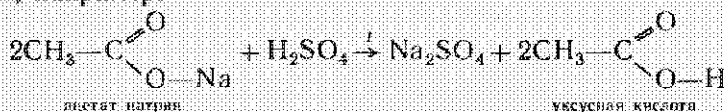
Формулы и названия важнейших одноосновных предельных карбоновых кислот даны в таблице 84.

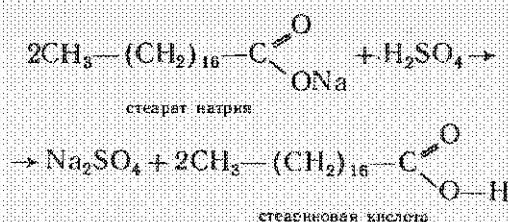
Таблица 84. Важнейшие одноосновные предельные карбоновые кислоты

Формулы	Названия	Температура кипения (в °C)
$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Муравьиная, или метановая, кислота	100,7
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Уксусная, или этановая, кислота	118,1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Пропионовая, или пропановая, кислота	141,1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Масляная, или бутановая, кислота	163,3
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Валериановая, или пентановая, кислота	186,4
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Капроновая, или гексановая, кислота	205,4
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Энантовая, или гептановая, кислота	223,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Пальмитиновая, или гексадекановая, кислота	351,5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Стеариновая, или октадекановая, кислота	376,1

Нахождение в природе. Муравьиная кислота содержится в муравьях, в крапиве и хвое ели. Ожог крапивой — это результат раздражающего действия муравьиной кислоты. Масляная (бутановая) кислота содержится в прогоркшем масле, а валериановая (пентановая) кислота — в корнях валерианы.

Получение. В лаборатории карбоновые кислоты можно получить из их солей, действуя на них серной кислотой при нагревании, например:





В промышленности карбоновые кислоты получают различными способами (табл. 85).

Таблица 85. Основные способы промышленного получения карбоновых кислот

Методы получения карбоновых кислот окислением		
углеводородов	спиртов	альдегидов
$ \begin{array}{l} 1) 2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} 2\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{давление}]{\text{катализатор}} 4\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \end{array} $ <p>Данный метод является наиболее передовым. Его разработал советский ученый Н. М. Эммануэль. В этом процессе используется дешевый бутан</p> $ 2) 2\text{C}_{36}\text{H}_{74} + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{I} 4\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} $ <p>стеариновая кислота</p>	$ \begin{array}{l} 1) 2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}-\text{H} + 2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{катализатор}} 2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} \\ 2) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{ферменты}} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \end{array} $	$ 2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} 2\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} $

Отвечьте на вопросы 4—7 (с. 233—234). Решите задачи 2 и 4 (с. 235).

Физические свойства. Низшие карбоновые кислоты — жидкости с острым запахом, хорошо растворимые в воде. С повышением относительной молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается, а температура кипения повышается (табл. 84). Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой (нонановой) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, — твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Химические свойства. Общие свойства карбоновых кислот аналогичны соответствующим свойствам неорганических кислот (табл. 86). Кроме того, карбоновые кислоты обладают некоторыми специфическими свойствами, обусловленными наличием в

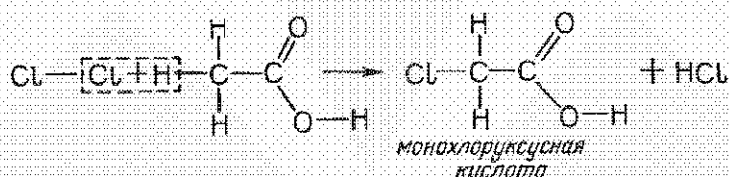
Таблица 86. Химические свойства кислот

Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
1. Молекулы кислот в водном растворе диссоциируют (отщепляют ионы H^+)	$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$	$HC(=O)OH \rightleftharpoons H^+ + HC(=O)O^-$
2. Кислоты реагируют с металлами	$2HCl + Mg \rightarrow MgCl_2 + H_2 \uparrow$ $2H^+ + 2Cl^- + Mg^0 \rightarrow$ $\rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^- + H_2 \uparrow$ $Mg^0 + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2 \uparrow$	$2CH_3-C(=O)OH + Mg \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3-COO)_2Mg + H_2 \uparrow$ ацетат магния $2CH_3COO^- + 2H^+ + Mg^0 \rightarrow$ $\rightarrow 2CH_3COO^- + Mg^{2+} + H_2 \uparrow$ $Mg^0 + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2 \uparrow$
3. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами	$H_2SO_4 + MgO \rightarrow$ $\rightarrow MgSO_4 + H_2O$ $2H^+ + SO_4^{2-} + MgO \rightarrow$ $\rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$ $2H^+ + MgO \rightarrow Mg^{2+} + H_2O$ $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$ $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$2HCOOH + MgO \rightarrow$ $\rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2O$ формат магния $2HCOO^- + 2H^+ + MgO \rightarrow$ $\rightarrow 2HCOO^- + Mg^{2+} + H_2O$ $2H^+ + MgO \rightarrow Mg^{2+} + H_2O$ $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COONa + H_2O$ $CH_3COO^- + H^+ + Na^+ + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$ $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
4. Кислоты реагируют с солями более слабых и летучих кислот	$2HCl + CaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$ $\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$ $\quad \quad \quad H_2O \quad CO_2 \uparrow$ $2H^+ + 2Cl^- + CaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- + H_2O + CO_2 \uparrow$ $2H^+ + CaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$	$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2CO_3$ ацетат кальция $\quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$ $\quad \quad \quad H_2O \quad CO_2 \uparrow$ $2CH_3COO^- + 2H^+ + CaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2CH_3COO^- + Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$ $2H^+ + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$
5. Кислоты могут образовывать оксиды (или ангидриды ¹)	$H_2SO_4 \xrightarrow{t} SO_3 \uparrow + H_2O$	$CH_3-C(=O)OH \xrightarrow{t} CH_3-C(=O)O^- + H^+$ $CH_3-C(=O)O^- \xrightarrow{t} CH_3-C(=O)O^- + H^+$ ангидрид уксусной кислоты

¹ Вещества, которые образуются при отщеплении воды от органических кислот, называются ангидридами.

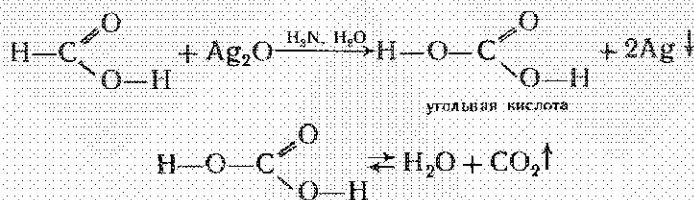
Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
6. Кислоты реагируют со спиртами	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---}\boxed{\text{OH}} + \\ \boxed{\text{H}}\text{---O---SO}_2\text{---OH} \rightarrow \\ \text{---CH}_3\text{---CH}_2\text{---O---SO}_2\text{OH} + \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p><i>сложный эфир этилового спирта и серной кислоты</i></p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C(=O)---O---H} + \text{HO---C}_6\text{H}_{11} \rightleftharpoons \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \downarrow \text{CH}_3\text{---C(=O)---O---C}_6\text{H}_{11} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p><i>изопентиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат)</i></p>

их молекулах радикалов. Так, например, уксусная кислота реагирует с хлором:

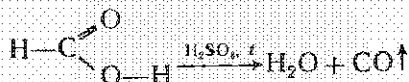


Муравьиная кислота по химическим свойствам несколько отличается от других карбоновых кислот:

1. Из-за особенности строения молекул муравьиная кислота подобно альдегидам легко окисляется (реакция серебряного зеркала):



2. При нагревании с концентрированной серной кислотой муравьиная кислота *отщепляет воду* и образуется оксид углерода (II):



Эта реакция иногда используется для получения оксида углерода (II) в лаборатории (с. 60).

Ответьте на вопросы 8—10 (с. 234). Решите задачи 3 и 5 (с. 235).

Применение. Муравьиная кислота применяется в промышленности в качестве сильного восстановителя. Ее 1,25-процентный раствор в спирте (муравьиный спирт) применяется в медицине. Сложные эфиры муравьиной кислоты используются в качестве растворителей и душистых веществ.

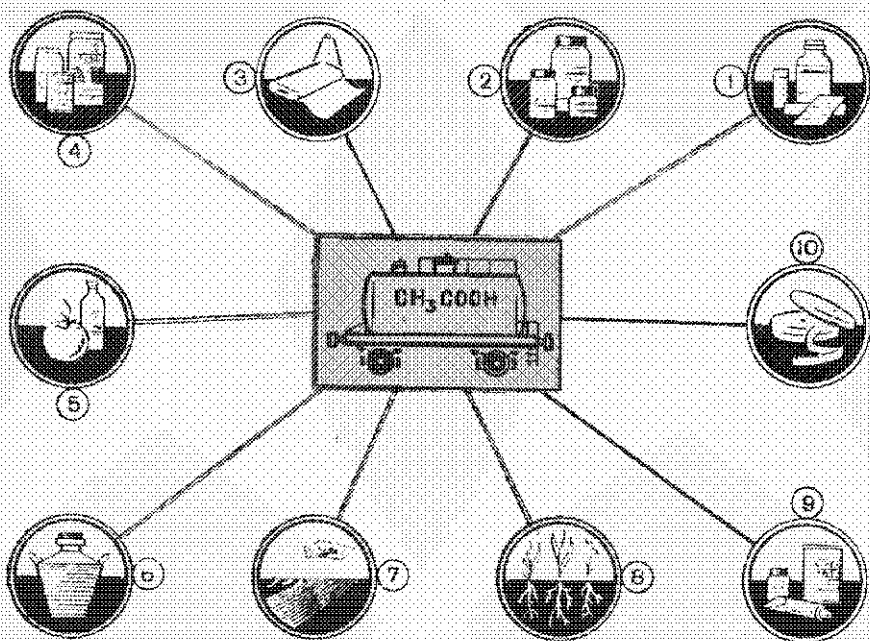


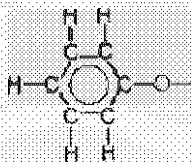
Рис. 158. Применение уксусной кислоты:

1 — получение лекарств, 2 — солей, 3 — ацетатного шелка, 4 — для консервирования и приправ к пище, 5 — получение фруктовых эссенций, 6 — растворителей для лаков, 7 — средства для борьбы с насекомыми и болезнями растений, 8 — стимуляторы роста растений, 9 — красителей для тканей, 10 — киноплёнки.

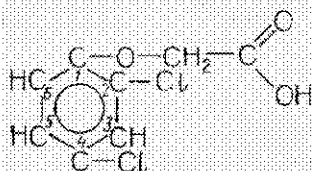
Наибольшее значение имеет уксусная кислота (рис. 158). Ее используют для синтеза красителей (например, индиго), медикаментов (например, аспирина), сложных эфиров, уксусно-ангидрида, монохлоруксусной кислоты и т. д. Большие ее количества расходуются для производства ацетатного волокна (с. 253), негорючей киноплёнки, органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи. Широко используются ее соли — ацетаты. Ацетат свинца (II) применяется для изготовления свинцовых белил и свинцовой примочки в медицине, ацетаты железа (III) и алюминия — в качестве протрав при крашении тканей, ацетат меди (II) — для борьбы с вредителями растений. 3—8-процентный водный раствор уксусной кислоты — уксус — вкусовое и консервирующее средство.

Некоторые соединения, при получении которых используется уксусная кислота, например натриевая соль 2,4-дихлорфенок-снуксусной кислоты¹, являются гербицидами (от лат. herba —

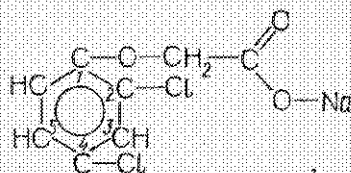
¹ Сочетание радикала фенила с атомом кислорода называется фенокси-группой:



травя, саedo — убиваю) — средством для борьбы с сорняками:



2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота



натриевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот — основные составные части мыла (табл. 87).

Ответьте на вопросы 11—13 (с. 234).

§ 2. Краткие сведения о непредельных карбоновых кислотах

Подобно тому как от формул предельных углеводородов можно вывести формулы непредельных углеводородов, от формул предельных карбоновых кислот можно перейти к формулам непредельных кислот:

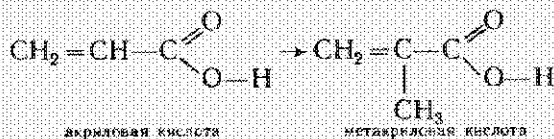
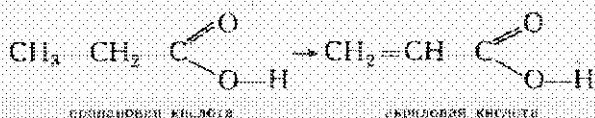


Таблица 87. Моющие средства

Моющие средства		
виды	получение	свойства
1. Мыло (твердое) — натриевые соли высших карбоновых кислот	<p>1. Высшие карбоновые кислоты получают при крекинге и окислении нефтепродуктов:</p> $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ <p>2. Натриевые соли (мыло) получают при действии щелочи:</p> $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{стесарат натрия}} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{стесарат натрия}} 2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	<p>Натриевые соли карбоновых кислот, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, подвергаются гидролизу:</p> $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ <p style="text-align: center;"> $\uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow$ $\qquad \qquad \qquad \text{H}^+ \text{OH}^-$ </p> <p>Образовавшаяся щелочь эмульгирует, частично разделяет жиры и освобождает прилипшую к ним грязь. Карбоновые кислоты с водой образуют пену, которая захватывает частицы грязи. Если вода жесткая, то мыло не пенится (с. 106), так как образуются нерастворимые соли:</p> $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca} \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$ <p style="text-align: center;">стесарат кальция</p>
2. Жидкое мыло — калиевые соли высших карбоновых кислот	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{стесарат калия}} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{стесарат калия}} 2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	<p>Калиевые соли по сравнению с натриевыми лучше растворимы в воде и поэтому обладают более сильным моющим действием.</p>
3. Синтетические моющие средства — натриевые соли кислот сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Преимущество синтетических моющих средств заключается в том, что их кальциевые соли растворимы в воде. Поэтому, в отличие от обычного мыла, они не утрачивают моющее действие и в жесткой воде.</p>

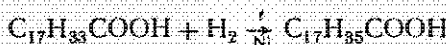
Олеиновая и линолевая кислоты в виде сложных эфиров глицерина входят в состав растительных жиров.

Непредельные карбоновые кислоты обладают свойствами кислот и непредельных углеводородов:

1. Как кислоты они реагируют с основаниями, спиртами и т. д. В этих реакциях образуются соли и сложные эфиры.

2. Как непредельные соединения они участвуют в реакциях присоединения, полимеризации и окисления. Например, олеи-

новая кислота обесцвечивает бромную воду. При взаимодействии с водородом она превращается в стеариновую кислоту:



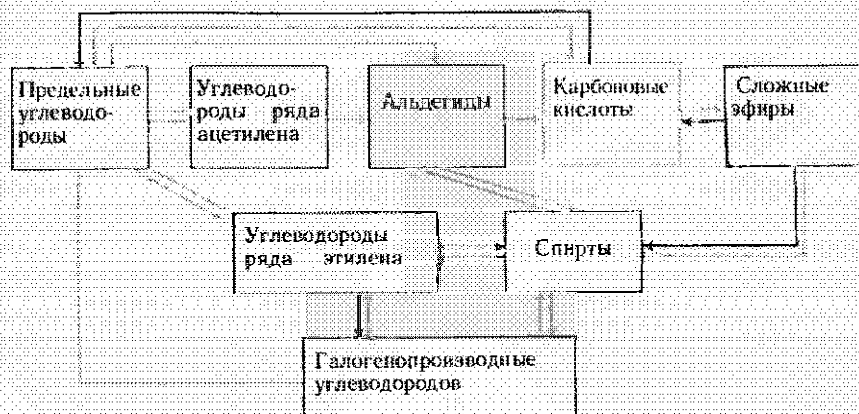
На этом свойстве основано получение твердых жиров из растительных масел.

Способность непредельных кислот окисляться используется при варке олифы из льняного и конопляного масла, в состав которых входят олеиновая и линолевая кислота в виде сложных эфиров.

Способность непредельных кислот и их производных к полимеризации используется для получения высокомолекулярных соединений. Так, например, при полимеризации сложного эфира, образованного метакриловой кислотой и метанолом, образуется ценная пластмасса — полиметилметакрилат.

✱ Генетическая связь карбоновых кислот с другими классами органических соединений отражена в схеме 55.

Схема 55



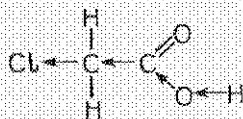
Ответьте на вопросы 14—19 (с. 234—235).

1. Какие соединения относятся к карбоновым кислотам и как их классифицируют? Приведите по одному примеру из каждой группы кислот.
2. Изобразите электронную формулу уксусной кислоты и поясните, как происходит перекрывание и сдвиг электронных облаков при образовании химических связей в карбоксильной группе.
3. Как изменяются свойства водородных атомов гидроксильных групп в ряду веществ: одноатомные спирты, многоатомные спирты, фенолы, карбоновые кислоты? Почему?
4. Какие две кислоты имеют общую молекулярную формулу $C_4H_8O_2$? Назовите их.
5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить карбоновые кислоты: а) взаимодействием их солей с концентрированной серной кислотой; б) окислением альдегидов; в) окислением спиртов; г) каталитическим окислением предельных углеводородов.
6. При крекинге нефти образуется этилен, который можно использовать для получения уксусной кислоты. Составьте уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить уксусную кислоту: а) из метана, б) из карбоната кальция и других необходимых для этого процесса веществ.

8. Карбоновые кислоты обладают общими свойствами всех кислот. Составьте соответствующие уравнения реакций в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде, взяв в качестве примера пропионовую кислоту.

9. На схеме молекулы монохлоруксусной кислоты указан сдвиг электронной плотности:



Как можно объяснить это явление? Какая из кислот — монохлоруксусная ClCH_2COOH или уксусная CH_3COOH — должна быть более сильной? Ответ мотивируйте.

10. Почему из всех карбоновых кислот только муравьиную кислоту можно использовать в качестве восстановителя?

11. Если на раствор обыкновенного мыла подействовать серной кислотой, то на поверхность всплывает твердое нерастворимое в воде вещество. Составьте уравнение реакции, назовите это вещество.

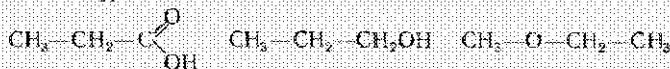
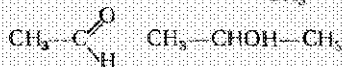
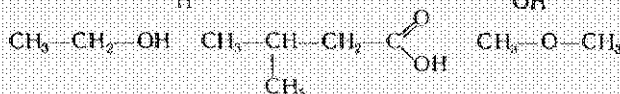
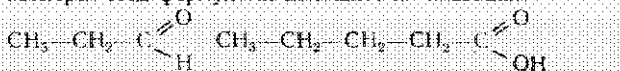
12. При стирке белья в жесткой воде расход мыла значительно увеличивается. Чем это можно объяснить? Ответ поясните уравнениями реакций.

13. Каков состав и преимущества синтетических моющих средств по сравнению с обыкновенным мылом?

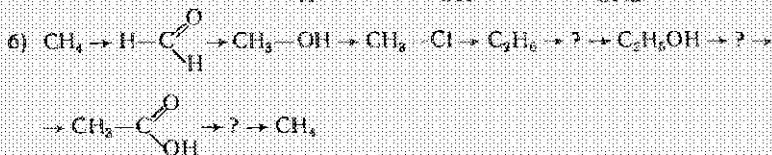
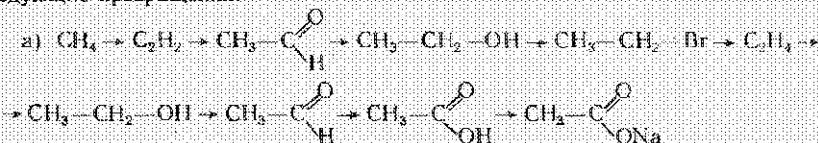
14. Составьте уравнение реакции метакриловой кислоты с метанолом.

15. Возможна ли *цис*- и *транс*-изомерия непредельных кислот? Рассмотрите это на примере непредельных кислот, молекулярная формула которых $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, и изобразите строение молекул этих изомеров.

16. Из веществ, формулы которых даны ниже, выпишите отдельно: а) гомологи; б) изомеры. Под формулами напишите их названия:



17. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



18. Согласно схеме 55 и используя материал о генетических связях, составьте уравнения соответствующих химических реакций.

19. Составьте конспект ответа, характеризующего муравьиную, уксусную, стеариновую кислоты (I, с. 43).

1. При анализе вещества нашли, что в его состав входят 0,4 мас. д., или 40%, углерода, 0,0666 мас. д., или 6,66%, водорода и 0,5334 мас. д., или 53,34%, кислорода. Найдите молекулярную формулу и назовите это вещество, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 2,07.

2. Сколько по массе уксусной кислоты можно получить из 112 л этилена (н. у.)?

3. Вычислите, сколько граммов раствора, содержащего 0,7 мас. д., или 70%, муравьиной кислоты, потребуется, чтобы нейтрализовать 2 кг раствора, содержащего 0,1 мас. д., или 10%, гидроксида натрия. Какая соль и сколько ее получится?

4. Какой объем метана потребуется, чтобы синтезировать 30 т муравьиной кислоты, если ее выход составляет 0,9 мас. д., или 90% (н. у.)?

5. Какая соль и сколько ее получится, если для нейтрализации 112 г раствора, содержащего 0,1 мас. д. гидроксида калия, израсходовали 18 г щавелевой кислоты $\text{HOOC}-\text{COOH}$?

Лабораторные опыты

Взаимодействие стеариновой и олеиновой кислот со щелочами. 1. В одну пробирку поместите немного стеариновой кислоты, а в другую влейте 1–2 мл олеиновой кислоты. В обе пробирки добавьте по 2–3 мл дистиллированной воды и встряхните. Кислоты в воде не растворяются.

2. Добавьте к кислотам по 2–3 мл раствора, содержащего 0,2 мас. д., или 20%, гидроксида натрия, встряхните смесь и подогрейте. Обе кислоты в присутствии гидроксида натрия растворяются.

Немного полученных в последнем опыте растворов влейте в две пробирки, добавьте по 2–3 мл дистиллированной воды и встряхните.

4. К полученным пенящимся растворам добавьте по 1–2 мл известковой воды и встряхните.

Задание. Какие вещества образуются при взаимодействии стеариновой и олеиновой кислот с гидроксидом натрия? Почему растворы этих веществ в дистиллированной воде образуют пену, а в присутствии гидроксида кальция — нерастворимые хлопья? Составьте уравнения соответствующих реакций.

Отношение олеиновой кислоты к бромной воде и к раствору перманганата калия. В две пробирки влейте по 1–2 мл олеиновой кислоты. В одну пробирку добавьте 1–2 мл бромной воды, а в другую — столько же разбавленного раствора перманганата калия. Обе пробирки встряхните.

Задание. Почему при взаимодействии олеиновой кислоты с бромной водой и раствором перманганата калия происходит обесцвечивание? Напишите уравнение реакции брома с олеиновой кислотой.

Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств. 1. Приготовьте в трех колбах по 50 мл разбавленных растворов: а) мыла; б) одного из синтетических порошкообразных моющих средств; в) одного из синтетических жидких моющих средств. Влейте по 2–3 мл приготовленных растворов в пробирки и добавьте к ним несколько капель раствора фенолфталеина.

Если моющее средство предназначено для стирки хлопчатобумажных тканей, то реакция бывает щелочной, а если для шелковых и шерстяных тканей — нейтральной. Поэтому окраска индикаторов в растворах синтетических моющих средств меняется по-разному.

2. В три пробирки влейте по 4–5 мл воды, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . В первую пробирку при встряхивании добавьте по каплям раствор мыла, во вторую и третью — ранее приготовленные растворы синтетических моющих средств.

Задания. 1. Почему раствор мыла имеет щелочную реакцию? Ответ поясните уравнением реакции. 2. Какое из данных моющих средств следует использовать для стирки: а) хлопчатобумажных тканей; б) шелковых и шерстяных тканей в жесткой воде? На основании этих опытов сделайте вывод о преимуществах тех или других моющих средств.

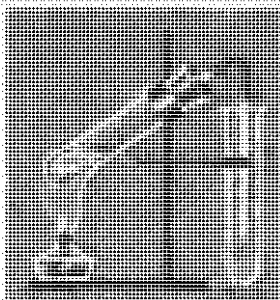


Рис. 159. Получение уксусной кислоты.

Практическая работа 1

Исследование свойств карбоновых кислот. Получение уксусной кислоты. Поместите в пробирку 2–3 г ацетата натрия и прибавьте 1,5–2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газотондой трубкой, конец которой опустите в другую пробирку (рис. 159). Смесь нагревайте на пламени до тех пор, пока в пробирке-приемнике соберется 1,0–1,5 мл жидкости.

Задание. Какое вещество образовалось в пробирке-приемнике? Какие признаки это подтверждаются? Составьте уравнение реакции.

Взаимодействие уксусной кислоты с некоторыми металлами. В две пробирки влейте по 1 мл раствора уксусной кислоты. В одну пробирку всыпьте немного стружек магния, а во вторую — несколько гранул цинка. В первой пробирке происходит бурная реакция, а во второй — реакция протекает спокойно (иногда начинается только при нагревании).

Задание. Как уксусная кислота реагирует с магнием и цинком? Сравните скорость этих реакций и напишите уравнения в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

Взаимодействие уксусной кислоты с основаниями. Влейте в пробирку 1–1,5 мл раствора гидроксида натрия и добавьте несколько капель раствора фенолфталеина. При добавлении CH_3COOH происходит обесцвечивание.

Взаимодействие уксусной кислоты со спиртами. 1. В две пробирки влейте по 2 мл раствора уксусной кислоты. В одну из них прилейте 2 мл этанола, а в другую — 2 мл изопентилового спирта. Затем в обе пробирки осторожно добавьте по 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирки закройте пробками с длинными стеклянными трубками-холодильниками. Смесь осторожно подогрейте.

2. Жидкости из каждой пробирки налейте в два сосуда с насыщенным раствором хлорида натрия.

Задания. 1. Какие свойства уксусной кислоты сходны со свойствами минеральных кислот? 2. Какие вещества образуются при взаимодействии уксусной кислоты с основаниями? При помощи каких опытов это можно доказать? 3. Какие вещества образуются при взаимодействии уксусной кислоты со спиртами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Окисление муравьиной кислоты оксидом серебра (I). В чистую пробирку влейте 2 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 0,02 мас. д., или 2%, нитрата серебра (I), добавьте немного разбавленного раствора аммиака до растворения появившегося осадка. Затем добавьте несколько капель муравьиной кислоты и пробирку со смесью нагрейте в колбе с горячей водой.

Задание. Почему для муравьиной кислоты характерна реакция серебряного зеркала, а другие карбоновые кислоты не обладают таким свойством? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Практическая работа 2

Решение экспериментальных задач. 1. В трех пробирках даны следующие вещества: а) гексан; б) бензол; в) раствор уксусной кислоты. Определите каждое из веществ.

2. Выданы четыре пробирки: а) с глицерином; б) с этанолом; в) с раствором фенолята натрия; г) с формалином. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

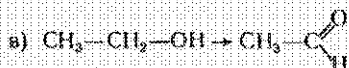
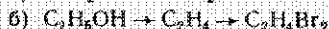
3. Налейте в пробирку 2 мл этанола, прилейте к нему 2 мл разбавленного раствора перманганата калия и добавьте несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора?

4. В трех пробирках даны следующие карбоновые кислоты: а) муравьиная; б) уксусная; в) олеиновая. Как различить эти вещества?

236

5. Даны образцы пластмасс: а) полиэтилен, б) поливинилхлорид. Опытным путем определите каждую из указанных пластмасс. Поясните, по каким признакам вы их определяете.

6. Осуществите практически реакции по следующим схемам:



Глава XI

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

Сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот со спиртами. К сложным эфирам относятся также животные жиры и растительные масла, но они значительно отличаются от других сложных эфиров по некоторым свойствам и их роли в биохимических процессах живых организмов. Поэтому жиры принято рассматривать отдельно, как частный пример сложных эфиров.

§ 1. Сложные эфиры

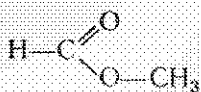
К сложным эфирам относятся органические вещества, которые образуются в реакциях кислот со спиртами, идущими с отщеплением воды.

Общая формула сложных эфиров $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}'$, где R и R' — радикалы углеводородов, которые могут быть одинаковыми или разными.

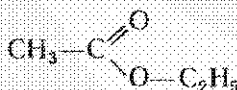
Долгое время ученые предполагали, что при взаимодействии кислот со спиртами водород должен отщепляться от молекул кислот, а гидроксильная группа — от молекул спиртов. Однако при помощи изотопа кислорода с атомной массой 18 ученым удалось установить, что гидроксильная группа отщепляется от молекул карбоновых кислот:



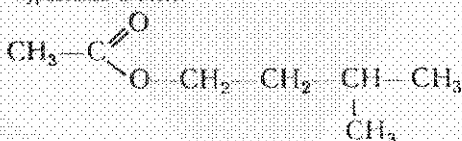
Номенклатура. Названия сложных эфиров выводят от названий соответствующих кислот и спиртов, например:



метилформиат, или метиловый эфир муравьиной кислоты



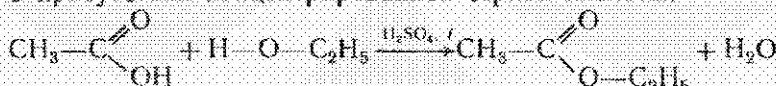
этилацетат, или этиловый эфир уксусной кислоты



изопентилацетат, или изопентиловый эфир уксусной кислоты

Нахождение в природе. Сложные эфиры содержатся в цветах, фруктах, ягодах, определяя их специфический запах.

Получение. Сложные эфиры в лаборатории получают главным образом при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты:



Реакции образования сложных эфиров называются *реакциями этерификации* (от лат. ester — *эфир*). Реакции этерификации обратимы. Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону получения сложного эфира, обычно пользуются концентрированной серной кислотой, которая связывает воду. Сложные эфиры образуются также при взаимодействии минеральных кислот со спиртами, например при нитровании глицерина (с. 210).

Физические свойства. Сложные эфиры простейших одноосновных кислот и спиртов — жидкости легче воды, летучие и в большинстве случаев обладающие приятным запахом. Например, изопентиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат) имеет запах груш, бутиловый эфир масляной кислоты — ананасов.

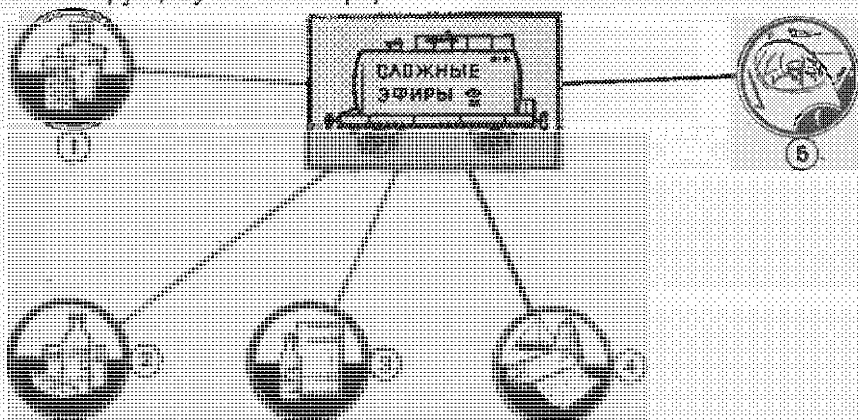
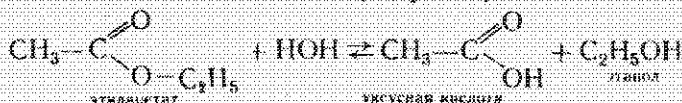


Рис. 160. Применение сложных эфиров:

1 — получение духов и эссенций; 2 — фруктовых эссенций; 3 — растворителей для лаков; 4 — лакокрасочных материалов; 5 — полиметакрилата.

Температура кипения и плавления сложных эфиров ниже, чем у соответствующих органических кислот. В воде растворимы только сложные эфиры с небольшой молекулярной массой.

Химические свойства. Характерное свойство сложных эфиров — *взаимодействие их с водой (гидролиз)*:



В природных условиях сложные эфиры легко подвергаются гидролизу под действием ферментов.

Применение (рис. 160). Сложные эфиры применяют в качестве добавок при производстве освежающих наитков, конфет и других пищевых продуктов, а также в парфюмерии. Некоторые из них являются растворителями лаков.

Сложные эфиры метилакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{matrix}$

метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ широко используются в
производстве пластмасс.

Генетическая связь между сложными эфирами и другими классами органических веществ показана на схеме 55 (с. 233).

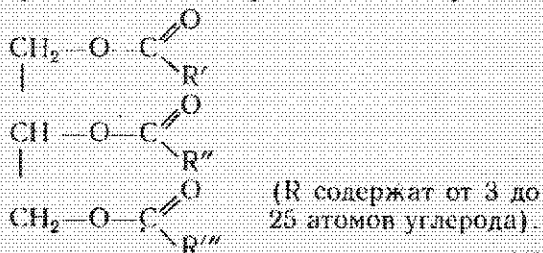
Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1—8 (с. 242). Решите задачи 1 и 2 (с. 242).

§ 2. ЖИЗНЬ

Повторите из учебника «Общая биология» § 32.

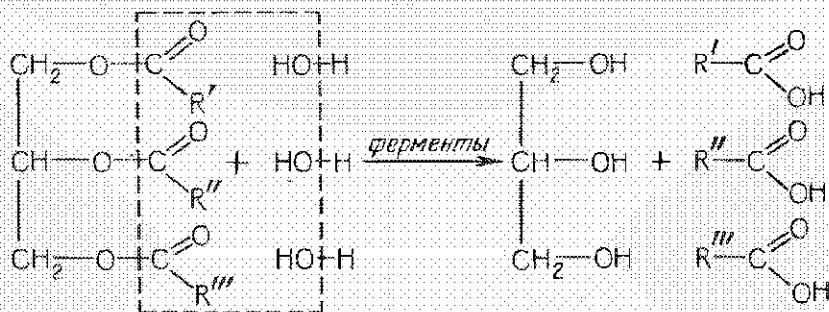
Строение жиров. Жиры в природе. В курсе неорганической химии изучались два метода определения состава вещества: анализ и синтез (I, с. 56—57). Для выяснения состава жиров ученые использовали оба эти метода. При нагревании жиров с водой (в щелочной среде) французский ученый Э. Шеврель установил, что жиры расщепляются и образуются глицерин и различные карбоновые кислоты. Второй французский ученый М. Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс: при нагревании глицерина с высшими карбоновыми кислотами он получил жиры и воду. На основании этих исследований сделали вывод, что жиры — это сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот.

Общую формулу жиров можно изобразить в следующем виде:



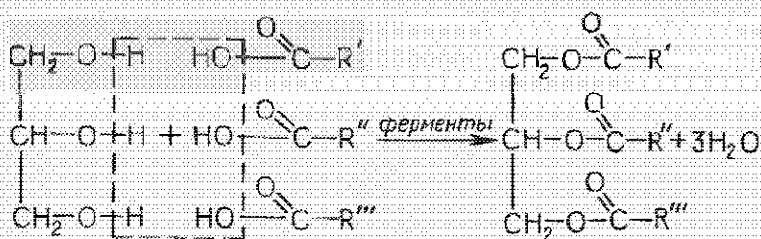
Твердые жиры образованы преимущественно высшими предельными карбоновыми кислотами — стеариновой $C_{17}H_{35}-COOH$, пальмитиновой $C_{15}H_{31}-COOH$ и некоторыми другими. Но встречаются жиры, в состав которых входят остатки низших карбоновых кислот. Например, в коровьем масле содержится сложный эфир масляной кислоты C_3H_7-COOH .

Жидкие жиры образованы главным образом высшими непредельными карбоновыми кислотами — олеиновой $C_{17}H_{33}-COOH$, линолевой — $C_{17}H_{31}-COOH$ и линоленовой $C_{17}H_{29}-COOH$. Жиры наряду с углеводами и белками входят в состав организмов животных и растений. Они являются важной составной частью пищи человека и животных. При окислении жиров в организме выделяется значительно больше энергии, чем при окислении углеводов и белков. Когда в органы пищеварения поступают жиры, то под влиянием ферментов они гидролизуются на глицерин и соответствующие кислоты:



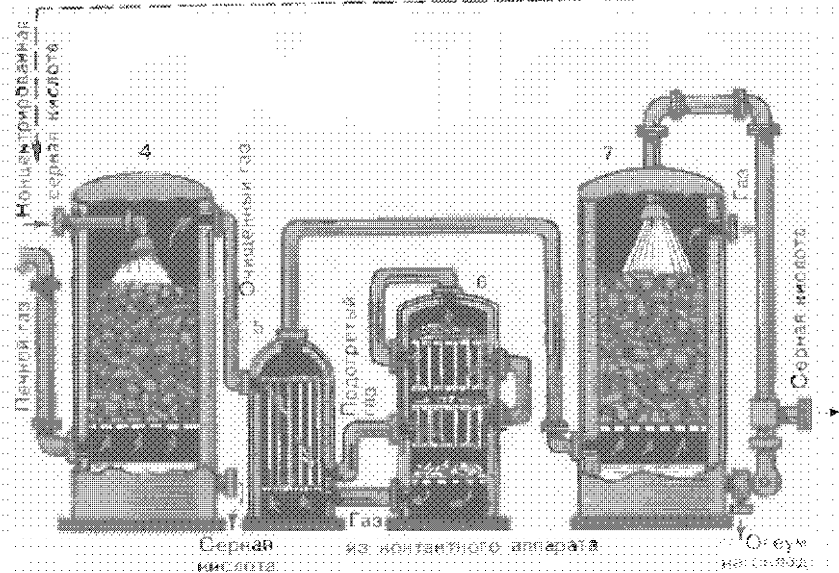
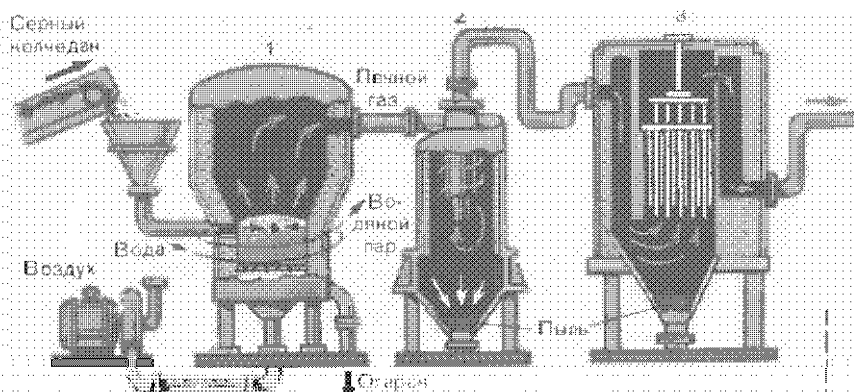
Радикалы R' , R'' и R''' означают, что одновременно образуются разные карбоновые кислоты.

Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника, а затем снова образуют жир, но уже свойственный данному организму:



Потоком крови жиры переносятся в другие органы и ткани организма, где накапливаются или снова подвергаются гидролизу и постепенному окислению до оксида углерода (IV) и воды.

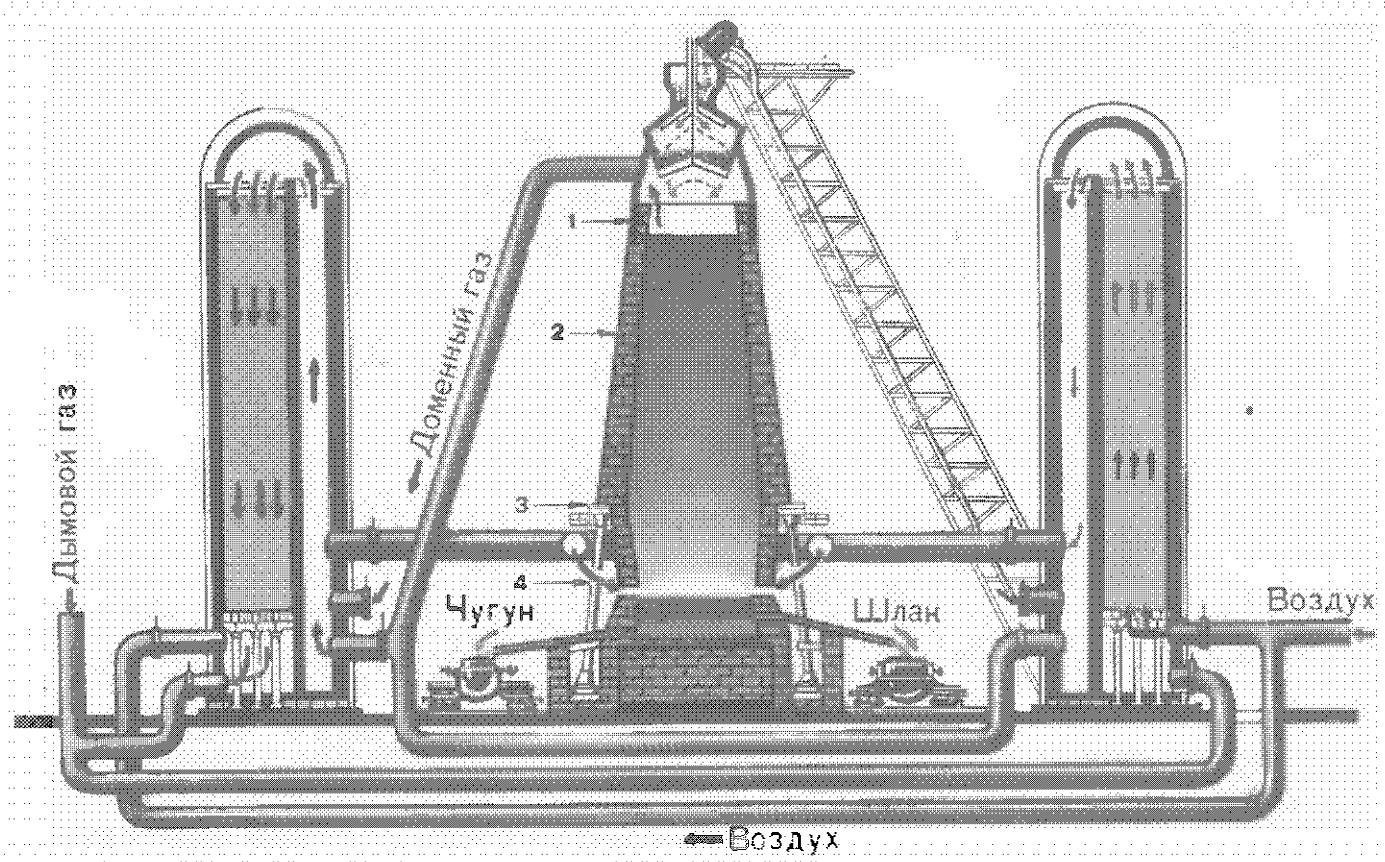
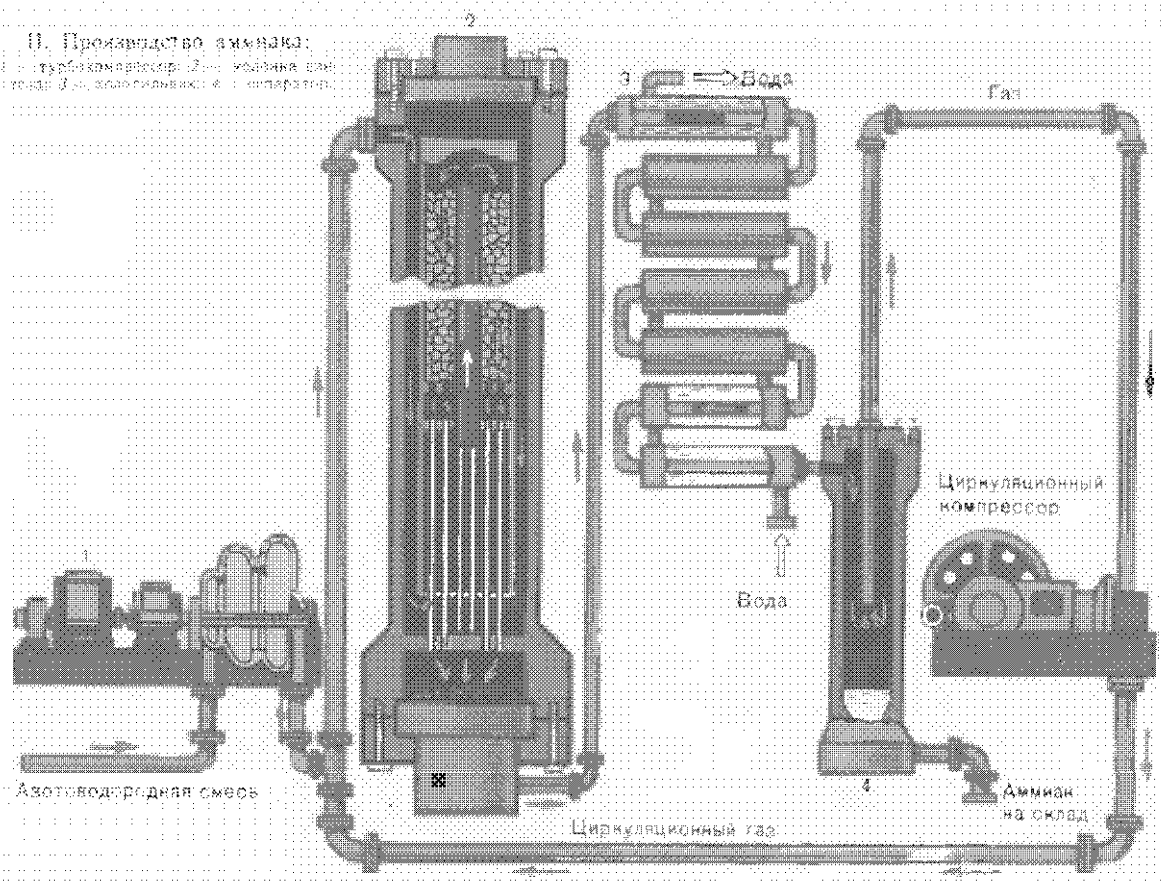
Физические свойства. Животные жиры в большинстве случаев твердые вещества, но встречаются и жидкие (рыбий жир).



1. Производство серной кислоты

1 — печь для обжига и окисления серы, 2 — пылеуловитель, 3 — контактный аппарат, 4 — контактный аппарат, 5 — контактный аппарат, 6 — контактный аппарат, 7 — контактный аппарат.

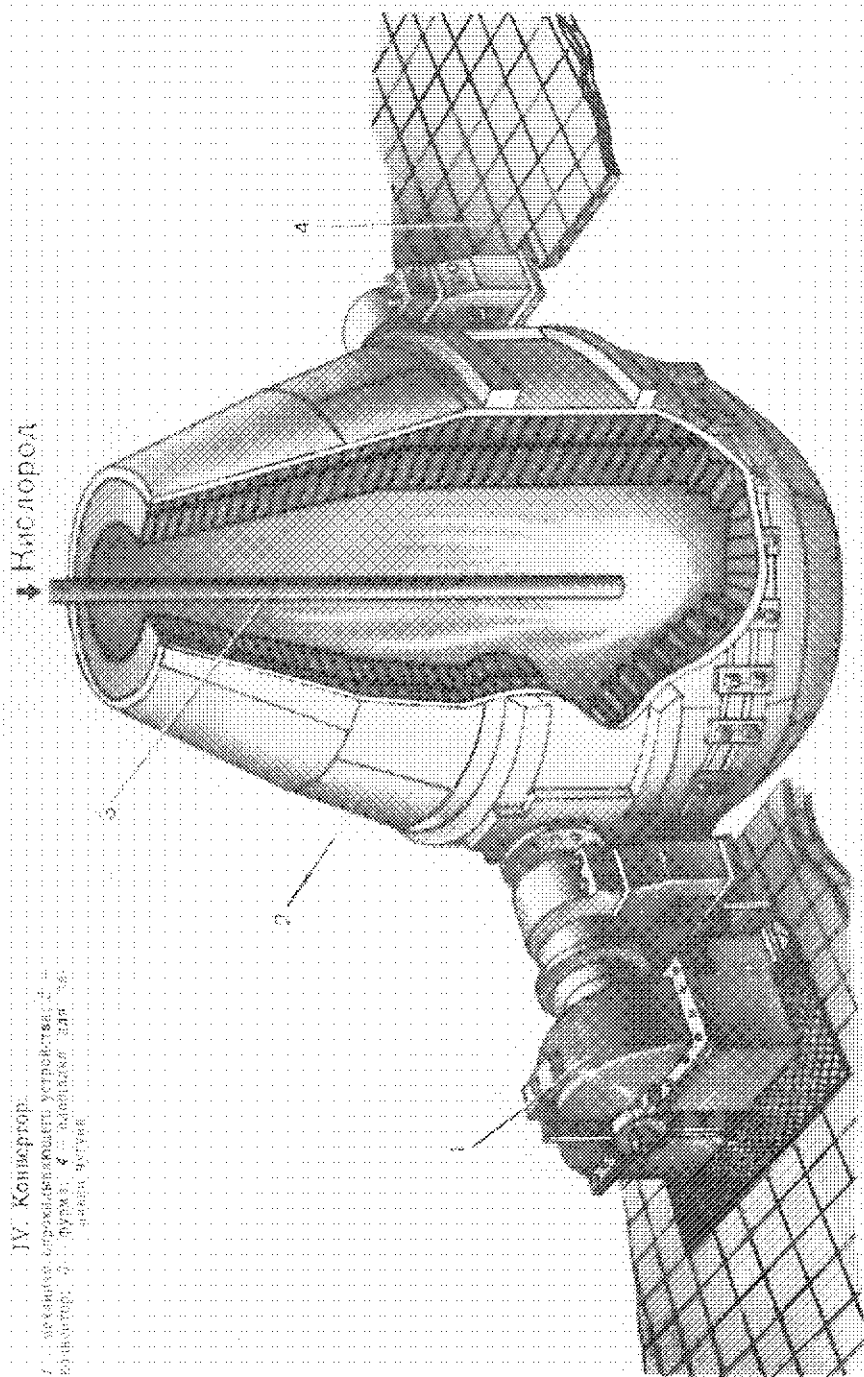
II. Производство аммиака:
 1 — турбокомпрессор; 2 — колонна для
 газа; 3 — азотосильник; 4 — инвертор.



III. Доменная печь:
 1 — газоходы; 2 — печь; 3 — распор; 4 — трап.

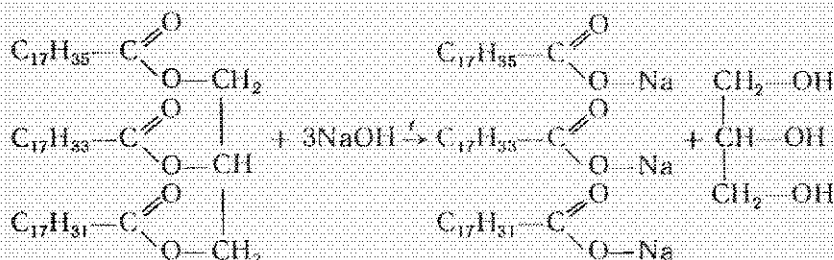
IV. Конвертор.

7... осевое охлаждающее устройство; 2...
рукав; 4... входная часть;
рукав; 3... выходная часть.

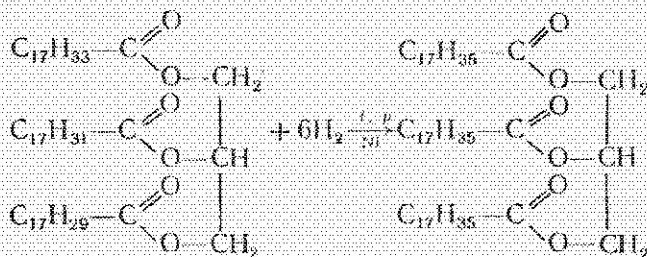


Растительные жиры чаще всего жидкие вещества (их называют маслами); известны и твердые растительные жиры (кокосовое масло).

Химические свойства. Мы уже выяснили, что жиры в живых организмах в присутствии ферментов гидролизуются. Кроме реакций с водой, жиры взаимодействуют также со щелочами:



Так как в состав растительных масел входят сложные эфиры непредельных карбоновых кислот, то их можно подвергнуть *гидрированию*. При этом они превращаются в предельные соединения (твердые жиры):



Таким образом из растительного масла в промышленности получают маргарин. Реакции гидрирования осуществляют в специальных автоклавах (рис. 161).

Применение. Жиры в основном применяют в качестве пищевого продукта. Еще недавно их использовали для получения мыла. Но, осуществляя решения партии и правительства, в настоящее время на производство моющих средств главным образом идут продукты переработки нефти (с. 232).

Отметьте на рисунке 9–13 (с. 242)
Решите задачи 3 и 4 (с. 242–243).

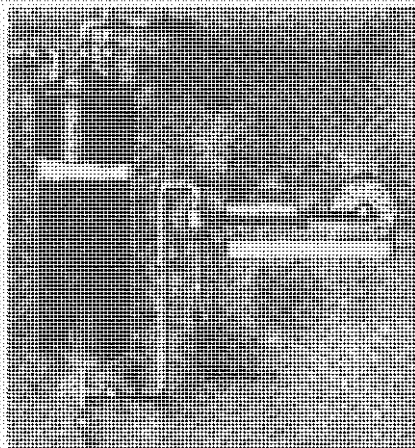
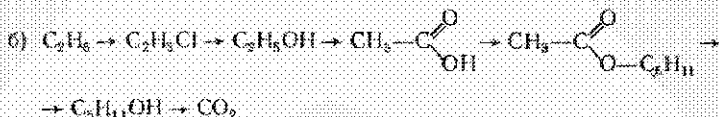
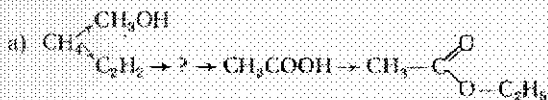
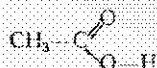
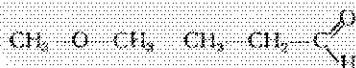
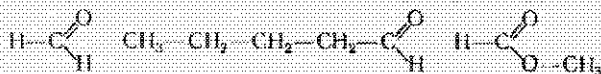


Рис. 161. Автоклав для гидрирования растительных масел.

1. Какие вещества называют сложными эфирами и какими методами ученые определяли механизм их образования?
2. Какой вид изомерии характерен для сложных эфиров? Напишите формулы двух трех изомеров и их названий.
3. Напишите уравнения реакций получения этилформиата, пентилацетата, метилметакрилата и метилового эфира азотной кислоты.
4. Охарактеризуйте физические и химические свойства сложных эфиров. Напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Где применяются сложные эфиры?
6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



7. Напишите уравнения реакций, при помощи которых из угля и известняка можно получить этилацетат, а из последнего — метан.
8. Даны формулы следующих веществ:



Выпишите отдельно формулы изомеров и гомологов и поставьте под ними названия соответствующих веществ.

9. Какие вещества называются жирами и при помощи каких методов ученые определяли их состав?
10. Чем отличаются твердые жиры от жидких? Напишите структурные формулы некоторых важнейших карбоновых кислот, которые входят в состав растительных масел.
11. Охарактеризуйте роль жиров в жизненных процессах организма животных. Составьте уравнения реакций, поясняющих превращение жиров в организме.
12. Какие реакции характерны для жиров? Напишите соответствующие уравнения.
13. Для каких целей применяют жиры?

14. Сколько этилацетата можно получить из 120 г уксусной кислоты и 138 г этанола, если выход сложного эфира составляет 0,9 мас. д., или 90%, по сравнению с теоретическим?

15. Из метана получили 6 кг метилформиата. Напишите соответствующие уравнения реакций и вычислите, какой объем метана израсходован (н. у.).

16. Сколько чистого глицерида олеиновой кислоты потребуется, чтобы полу-

нит 5,83 т глицерина, если известно, что в процессе гидролиза удается расщепить только 0,85 мас. д., или 85%, жиров?

4. Сколько мыла, содержащего 0,7 мас. д., или 70%, стеарата натрия, можно получить, действуя гидроксидом натрия на 1,5 т жиров, содержащих 0,8 мас. д., или 80%, глицерида стеариновой кислоты?

Лабораторные опыты

Получение мазутадиантата. В пробирку налейте 1—2 мл концентрированной уксусной кислоты и столько же 2-метил-1-пропанола и добавьте 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь перемешайте и в течение 4—5 мин осторожно нагревайте, не доводя до кипения. Затем содержимое пробирки охладите и вылейте в другую пробирку с водой. Полученный сложный эфир собирается на поверхности воды.

Задание. По каким признакам можно судить, что образовался сложный эфир? Составьте уравнение реакции.

Глава XII УГЛЕВОДЫ

Повторите из учебника «Общая биология» § 32.

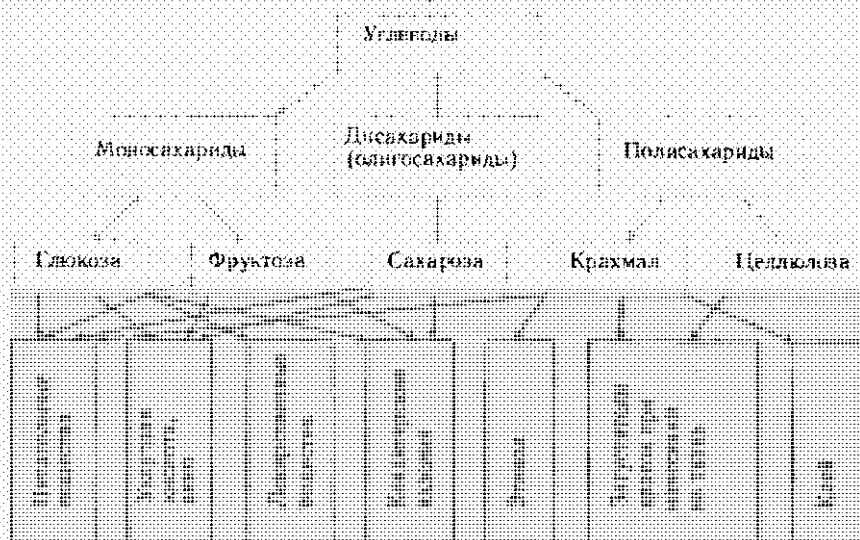
Углеводы широко распространены в природе и играют большую роль в биологических процессах живых организмов и человека. К ним относятся, например, виноградный сахар, или глюкоза, свекловичный (тростниковый) сахар, или сахароза, крахмал и клетчатка. Название «углеводы» возникло в связи с тем, что химический состав большинства соединений этого класса выражался общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Дальнейшее исследование углеводов показало, что такое название является неточным. Во-первых, найдены углеводы, состав которых не отвечает этой формуле. Во-вторых, известны соединения (формальдегид CH_2O , уксусная кислота $C_2H_4O_2$), состав которых хотя и соответствует общей формуле $C_n(H_2O)_m$, но по свойствам отнести их к углеводам нельзя.

Классификация углеводов и их применение отражены в схеме 56.

§ 1. Глюкоза

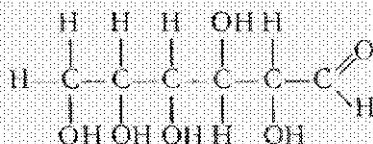
Строение молекулы. При изучении состава глюкозы найдено, что ее простейшая формула CH_2O , а молярная масса 180 г/моль. Отсюда можно сделать вывод, что молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Для установления структурной формулы молекулы глюкозы необходимо знать ее химические свойства. Экспериментально доказано, что один моль глюкозы реагирует с пятью молями уксусной кислоты с образованием сложного эфира. Это означает, что в молекуле глюкозы имеются пять гидроксильных групп. Так как глюкоза с аммиачным раствором оксида серебра дает реакцию серебряного зеркала, то в ее молекуле должна быть также



альдегидная группа. Опытным путем также доказано, что глюкоза имеет неразветвленную углеродную цепь.

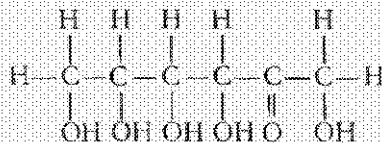
На основании этих данных строение молекулы глюкозы можно выразить следующей формулой¹:



Как видно из структурной формулы, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом, т. е. альдегидоспиртом.

Дальнейшие исследования показали, что, кроме молекул с открытой цепью, для глюкозы характерна молекула циклического строения.

Изомерия. Молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, кроме глюкозы, имеют и другие углеводы, например фруктоза:



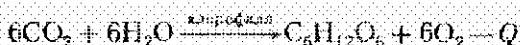
¹ Разъяснение, почему в молекулах глюкозы гидроксильная группа у третьего атома углерода расположена по-другому, дано в курсе органической химии высшей школы.

Ответьте на вопросы 1—4 (с. 253).

Нахождение в природе. В свободном виде глюкоза находится почти во всех органах зеленых растений. Особенно ее много содержится в соке винограда, поэтому глюкозу иногда называют виноградным сахаром. Мед в основном состоит из смеси глюкозы с фруктозой.

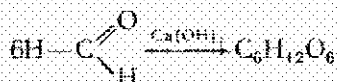
В организме человека глюкоза содержится в мышцах, в крови и в небольших количествах во всех клетках.

В природе глюкоза наряду с другими углеводами образуется в результате реакции фотосинтеза:



В процессе этой реакции аккумулируется солнечная энергия.

Получение. Первый синтез простейших углеводов из формальдегида в присутствии гидроксида кальция был произведен А. М. Бутлеровым в 1861 г:



В технике глюкозу чаще всего получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты:

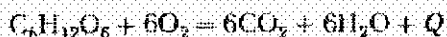


Физические свойства. Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество со сладким вкусом, хорошо растворимое в воде. Из водного раствора она выделяется в виде кристаллогидрата $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По сравнению со свекловичным сахаром она менее сладка.

Химические свойства. Глюкоза обладает химическими свойствами, характерными для спиртов и альдегидов (с. 243—244). Кроме того, она обладает и некоторыми особыми свойствами (табл. 88).

Ответьте на вопросы 5—8 (с. 253).

Применение. Глюкоза является ценным питательным продуктом. В организме она подвергается сложным биохимическим превращениям, в результате которых освобождается энергия, которая накопилась в процессе фотосинтеза. Упрощенно процесс окисления глюкозы в организме можно выразить следующим уравнением:



Этот процесс протекает ступенчато, и поэтому энергия выделяется медленно¹. Так как глюкоза легко усваивается организмом, ее используют в медицине в качестве укрепляющего лечебного средства. Широко применяют глюкозу в кондитерском деле (изготовление мармелада, карамели, прыников и т. д.).

¹ См.: Общая биология. Учебник для 9—10 классов. М., Просвещение, 1984, с. 148.

Таблица 88. Химические свойства глюкозы

Свойства, обуславливаемые наличием в молекуле		Специфические свойства
гидроксильных групп	альдегидной группы	
1. Реагирует с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров (пять гидроксильных групп глюкозы вступают в реакцию с кислотами)	1. Реагирует с оксидом серебра (I) в аммиачном растворе (реакция серебряного зеркала): $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} + 2\text{Ag}\downarrow$ <p style="text-align: center;">глюконовая кислота</p>	Глюкоза способна подвергаться брожению: а) спиртовое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">этановый спирт</p> б) молочнокислород брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">молочная кислота</p> в) маслянокислород брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH} + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">масляная кислота</p>
2. Как многоатомный спирт реагирует с гидроксидом меди (II) с образованием алкоголята меди (II)	2. Окислится гидроксидом меди (II) (с выделением красного осадка) 3. Под действием восстановителей превращается в шестиатомный спирт $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	

Большое значение имеют процессы брожения глюкозы (табл. 88). Так, например, при квашении капусты, огурцов, молока происходит молочнокислород брожение глюкозы, так же как при силосовании кормов. Если подвергаемая силосованию масса недостаточно уплотнена, то под влиянием проникшего воздуха происходит маслянокислород брожение и корм становится непригоден к применению.

На практике используется также спиртовое брожение глюкозы (производство вин, пива).

Основные направления использования глюкозы показаны на схеме 56.

Ответьте на вопросы 9—11(с. 254).

§ 2. Сахароза

Строение молекулы. Опытным путем доказано, что молекулярная формула сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. При изучении химических

свойств сахарозы можно убедиться, что для нее характерна реакция многоатомных спиртов: при взаимодействии с гидроксидом меди (II) образуется ярко-синий раствор. Реакцию серебряного зеркала с сахарозой осуществить не удастся. Следовательно, в ее молекуле имеются гидроксильные группы, но нет альдегидной группы.

Если раствор сахарозы нагреть в присутствии соляной или серной кислоты, то образуются два вещества, одно из которых, подобно альдегидам, реагирует как с аммиачным раствором оксида серебра (I), так и с гидроксидом меди (II). Изучение этой реакции показало, что в присутствии минеральных кислот сахароза подвергается гидролизу и в результате образуются глюкоза и фруктоза. Этим подтверждается, что молекулы сахарозы состоят из взаимно связанных остатков молекул глюкозы и фруктозы.

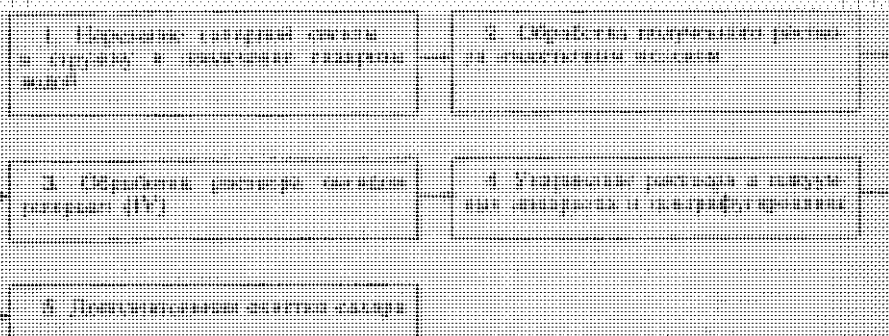
Нахождение в природе. Сахароза входит в состав сока сахарной свеклы (16—20%) и сахарного тростника (14—26%). В небольших количествах она содержится вместе с глюкозой и плодах и листьях многих зеленых растений.

Получение. Сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахар) получают в основном из сахарной свеклы и сахарного тростника.

При производстве сахарозы не происходят химические превращения, ибо она уже имеется в природных продуктах. Ее лишь выделяют из этих продуктов по возможности в более чистом виде.

Процесс выделения сахарозы из сахарной свеклы на сахарных заводах следующий (схема 57):

Схема 57



1. Очищенную сахарную свеклу в механических свеклорезках превращают в тонкую стружку и помещают ее в специальные сосуды — диффузоры, через которые пропускают горячую воду. В результате из свеклы вымывается почти вся сахароза, но вместе с ней в раствор переходят различные кислоты, белки и красящие вещества, которые требуется отделить от сахарозы.

2. Образовавшийся в диффузорах раствор обрабатывают известковым молоком. Гидроксид кальция реагирует с содержащимися в растворе кислотами. Так как кальциевые соли большинства органических кислот малорастворимы, то они выпадают в осадок. Сахароза же остается в растворе, так как она с гидроксидом кальция образует растворимый сахарат типа алкогосапонатов.

3. Чтобы разложить образовавшийся сахарат и нейтрализовать избыток гидроксида кальция, через полученный раствор после отделения кислот пропускают оксид углерода (IV). В результате кальций осаждается в виде карбоната.

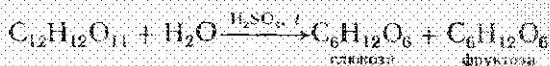
4. Полученный после осаждения карбоната кальция раствор фильтруют, затем упаривают в вакуумных аппаратах и кристаллики сахара отделяют центрифугированием.

Однако выделить весь сахар из раствора не удается. Остается бурый раствор (меласса), который содержит еще до 50% сахарозы. Мелассу используют для получения спирта, лимонной кислоты и некоторых других продуктов.

5. Выделенный сахарный песок обычно имеет желтоватый цвет, так как содержит красящие вещества. Чтобы их отделить, сахарозу вновь растворяют в воде и полученный раствор пропускают через активированный уголь. Затем раствор снова упаривают и подвергают кристаллизации.

Физические свойства. Чистая сахароза — бесцветное кристаллическое вещество сладкого вкуса, хорошо растворимое в воде.

Химические свойства. Важнейшее химическое свойство сахарозы — способность в присутствии минеральных кислот и при повышенной температуре подвергаться гидролизу:



Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить реакцией серебряного зеркала или взаимодействием с гидроксидом меди (II).

Применение. Сахароза в основном используется в качестве продукта питания и в кондитерской промышленности (схема 56). Путем гидролиза из нее получают искусственный мед.

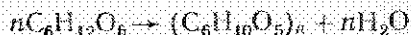
Ответьте на вопросы 12 и 13 (с. 254). Решите задачи 1 и 2 (с. 254).

§ 3. Крахмал

Строение молекулы. Опытным путем доказано, что химическая формула крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, где n достигает нескольких тысяч. Крахмал является природным полимером, молекулы которого состоят из отдельных звеньев $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Так как при гидролизе крахмала образуется только глюкоза, то можно сделать вывод, что эти звенья являются остатками молекул глюкозы.

Крахмал состоит из линейных и разветвленных молекул. Этим объясняется его зернистое строение.

Нахождение в природе. Крахмал весьма распространен в растительном мире. В клубнях картофеля его содержится около 20%, в зернах пшеницы и кукурузы — около 70%, риса — около 80%. Крахмал образуется в результате сложных реакций фотосинтеза (с. 245). Сначала образуется глюкоза, а из нее крахмал:



В процессе фотосинтеза растения нашей планеты ежегодно ассимилируют до 400 млрд. т углерода, а в атмосферу возвращают кислород. Значительная часть этого углерода расходуется на образование крахмала, являющегося как бы резервным питательным веществом в растениях. В листьях крахмал подвергается гидролизу, и образовавшаяся глюкоза разносится соками в другие органы растений. В клубнях, семенах растений из глюкозы вновь синтезируется крахмал.

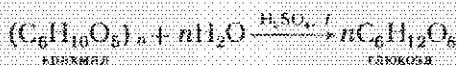
Получение. Крахмал получают чаще всего из картофеля. Для этого картофель измельчают, промывают водой и перекачивают в большие сосуды, где происходит отстаивание. Полученный крахмал еще раз промывают водой, отстаивают и сушат в струе теплого воздуха.

Ответьте на вопросы 14 и 15 (с. 254)

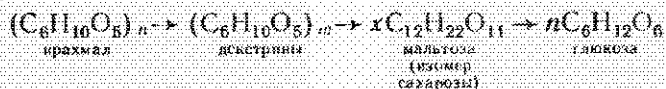
Физические свойства. Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает и образует клейстер.

Химические свойства. Характерной реакцией крахмала является его взаимодействие с иодом. Если к охлажденному крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то появляется синее окрашивание. При нагревании клейстера оно исчезает, а при охлаждении появляется вновь. Этим свойством пользуются для определения наличия крахмала в пищевых продуктах. Так, например, если каплю раствора иода поместить на срез картофеля или ломтик белого хлеба, то появляется синее окрашивание.

Крахмал сравнительно легко подвергается гидролизу:



В зависимости от условий гидролиз крахмала может протекать ступенчато, с образованием различных промежуточных продуктов:



В этом процессе происходит постепенное расщепление макромолекул.

Применение. Крахмал является ценным питательным продуктом. Чтобы облегчить его усвоение, содержащие крахмал продукты подвергают действию высокой температуры, т. е. картофель варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала и образуются декстрины, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в гликоген (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как у крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$, но его молекулы отличаются большей разветвленностью. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10%). В организме он является резервным веществом, которое превращается в глюкозу по мере расходования ее в клетках.

В промышленности крахмал путем гидролиза превращают в патоку и глюкозу. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, избыток которой затем нейтрализуют мелом. Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, раствор упаривают и выделяют глюкозу. Если гидролиз крахмала не доводят до конца, то образуется смесь декстринов с глюко-

зой — патока, которую используют в кондитерской промышленности. Получаемые из крахмала декстрины используются в качестве клея, для загустения красок при нанесении рисунков на ткань.

Крахмал применяется для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом происходит частичный гидролиз крахмала и превращение его в декстрины. Последние образуют на ткани плотную пленку, которая придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения.

Крахмал идет также на производство спирта и пива. В этом процессе крахмал сначала под действием ферментов, содержащихся в солоде, подвергается гидролизу, а продукт гидролиза — глюкоза — в присутствии дрожжей сбраживается в спирт.

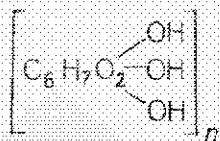
Ответьте на вопрос 16 (с. 254). Решите задачу 3 (с. 254).

§ 4. Целлюлоза

Строение молекул. Молекулярная формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, как и у крахмала. Целлюлоза тоже является природным полимером. Ее макромолекула состоит из многих остатков молекул глюкозы. Может возникнуть вопрос: почему крахмал и целлюлоза — вещества с одинаковой молекулярной формулой — обладают различными свойствами?

При рассмотрении синтетических полимеров мы уже выяснили, что их свойства зависят от числа элементарных звеньев и их структуры. Это же положение относится и к природным полимерам. Оказывается, степень полимеризации у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Кроме того, сравнивая структуру этих природных полимеров, установили, что молекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, имеют только линейное строение. Такие макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении и образуют волокна (лен, хлопок, конопля).

В каждом остатке молекулы глюкозы содержатся три гидроксильные группы, поэтому молекулярную формулу целлюлозы можно изобразить и так:



Нахождение в природе. Целлюлоза, так же как и крахмал, образуется в растениях в результате реакции фотосинтеза. Она является основной составной частью оболочки растительных клеток. Отсюда происходит ее название целлюлоза («целлула» — клетка). Волокна хлопка — это почти чистая целлюлоза (до 98%). Волокна льна и конопли тоже состоят главным образом из целлюлозы. В древесине ее содержится примерно 50%.

■ **Получение.** Образцом почти чистой целлюлозы является вата, полученная из очищенного хлопка. Основную массу целлюлозы выделяют из древесины, в ко-

торой она содержится вместе с некоторыми веществами. Наиболее распространенным в нашей стране является так называемый сульфитный метод получения целлюлозы. По этому методу измельченную древесину в присутствии раствора гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ или гидросульфита натрия NaHSO_3 нагревают в автоклавах при давлении 0,5—0,6 МПа и температуре 150 °С. При этом все другие вещества разрушаются, а целлюлоза выделяется в сравнительно чистом виде. Ее промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку.

Ответьте на вопросы 17—19 (с. 254).

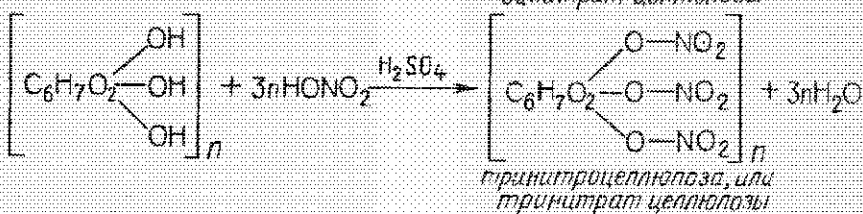
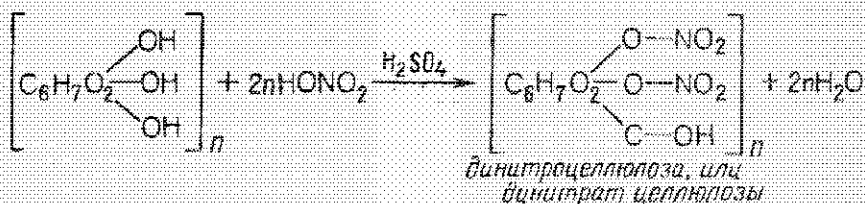
Физические свойства. Целлюлоза представляет собой волокнистое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Растворителем ее является реактив Швейцера — раствор гидроксида меди (II) с аммиаком, который не только растворяет целлюлозу, но и взаимодействует с ней.

Химические свойства. Одно из наиболее характерных свойств целлюлозы — ее способность в присутствии кислот подвергаться гидролизу с образованием глюкозы. Аналогично крахмалу гидролиз целлюлозы протекает ступенчато. Суммарно этот процесс можно изобразить так:

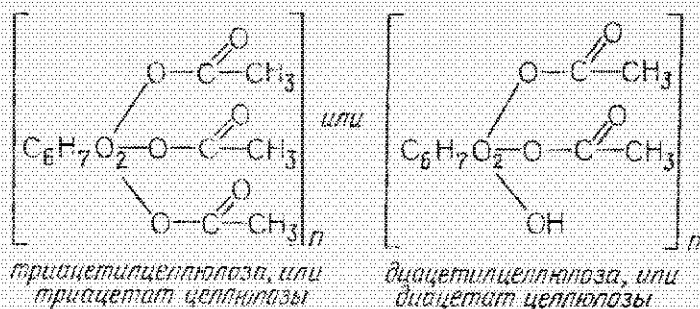


Так как в молекулах целлюлозы имеются гидроксильные группы, то для нее характерны реакции *этерификации*. Из них практическое значение имеют реакции целлюлозы с азотной кислотой и ангидридом уксусной кислоты.

При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты обычно образуются в зависимости от условий динитроцеллюлоза и тринитроцеллюлоза, являющиеся сложными эфирами:



При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом (в присутствии уксусной и серной кислот) получается триацетилцеллюлоза или диацетилцеллюлоза:



Целлюлоза *горит*. При этом образуется оксид углерода (IV) и вода.*

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит *разложение целлюлозы* и других веществ. При этом получают древесный уголь, метан, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и другие продукты (рис. 162).

Ответьте на вопрос 20 (с 254).

Применение. Целлюлоза используется человеком с очень древних времен. Ее применение весьма разнообразно. Основные продукты, получаемые из древесины, показаны на рисунке 162.

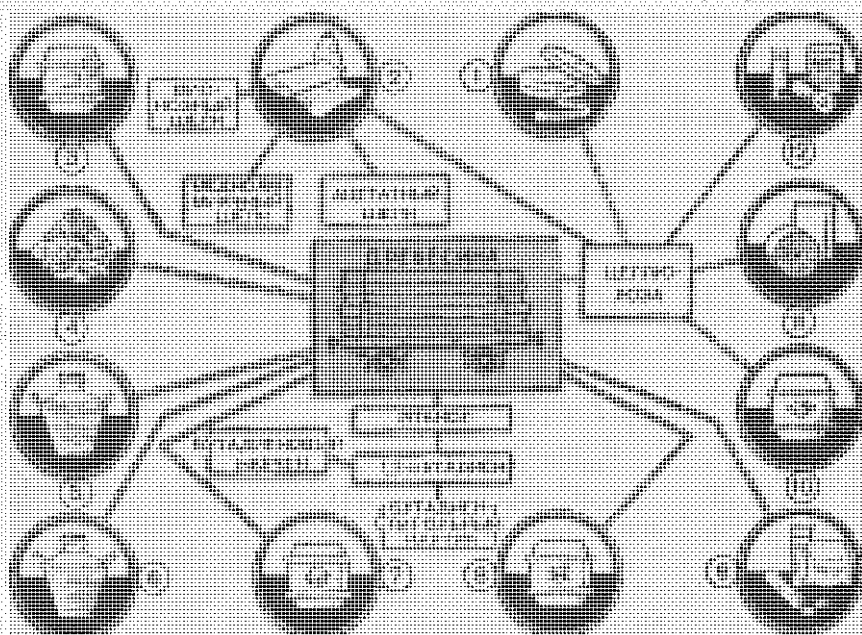


Рис. 162. Продукты химической переработки древесины.

1 — кислоты; 2 — искусственный шелк; 3 — спирты; 4 — древесный уголь; 5 — уксусная кислота; 6 — метанол; 7 — канифоль; 8 — смолы; 9 — глауберова соль; 10 — кормовых дрожжей; 11 — бумага; 12 — бездымного пороха.

Большое значение имеют продукты этерификации целлюлозы. Так, например, из ацетилцеллюлозы получают ацетатный шелк. Для этого триацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола. Образовавшийся вязкий раствор продавливают через фильеры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 163). Тонкие струи раствора опускаются в шахту, через которую противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель испаряется и триацетилцеллюлоза выделяется в виде длинных нитей, из которых приращением изготавливают ацетатный шелк (рис. 163).

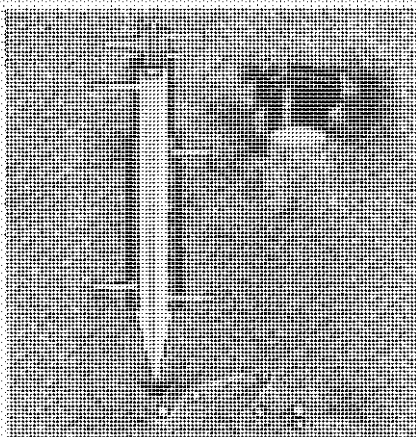


Рис. 163. Образование волоконцев ацетатного шелка.

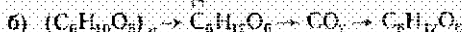
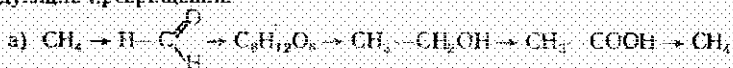
Ацетилцеллюлоза идет также на производство негорючей пленки и органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи.

Тринитроцеллюлоза (пироксилин) используется как взрывчатое вещество и для производства бездымного пороха. Для этого тринитроцеллюлозу растворяют в этилацетате или в ацетоне. После испарения растворителей компактную массу размельчают и получают бездымный порох.

Динитроцеллюлоза (коллоксилин) применяется также для получения коллодия. В этих целях ее растворяют в смеси спирта и эфира. После испарения растворителей образуется плотная пленка — коллодий, применяемый в медицине. Динитроцеллюлоза идет также на производство пластмассы целлулоида. Его получают путем сплавления динитроцеллюлозы с камфорой.

Ответьте на вопросы 21–23 (с. 254).

1. Какие вещества относятся к углеводам и почему им было дано такое название?
2. Как классифицируют углеводы и почему?
3. Как опытным путем можно доказать, что в молекуле глюкозы имеются пять гидроксильных групп и альдегидная группа?
4. Изобразите структурную формулу фруктозы.
5. Даны растворы глюкозы и фруктозы. Как можно определить каждый из них? Составьте уравнения соответствующих реакций.
6. Какие химические свойства для глюкозы и глицерина являются общими и чем эти вещества отличаются друг от друга? Составьте уравнения соответствующих реакций.
7. Приведите уравнения реакций, в которых глюкоза проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.
8. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



9. Поясните сущность процессов фотосинтеза и дыхания. Составьте уравнения соответствующих реакций.

10. Поясните, какую роль глюкозы в жизненных процессах животных и человека.

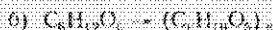
11. Изобразите известные вам процессы брожения и укажите их практическое значение.

12. Составьте уравнения реакций, при помощи которых сахарозу можно превратить в этиловый спирт.

13. Чем отличаются друг от друга процессы получения глюкозы и сахарозы в промышленности?

14. Поясните сущность процесса образования молекул крахмала из глюкозы.

15. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществлять следующие превращения:



16. Чем отличаются процессы переработки крахмала: а) в патоку, б) в глюкозу, в) в этанол?

17. Поясните процесс образования молекул целлюлозы из молекул глюкозы. Чем отличается строение молекул целлюлозы от строения молекул крахмала?

18. Как образуется целлюлоза в природе? Составьте соответствующие уравнения реакций.

19. Охарактеризуйте процесс выделения целлюлозы из древесины. Какие вещества чаще всего используются для осуществления этого процесса и как их получают?

20. В присутствии концентрированной серной кислоты целлюлоза реагирует с уксусной кислотой. Какие вещества могут при этом образоваться? Составьте уравнения этих реакций.

21. Из древесины можно получить как метанол, так и этанол. Чем отличаются процессы образования этих спиртов?

22. Охарактеризуйте основные направления химической переработки целлюлозы. Какие основные продукты при этом получают?

23. Какие волокна получают из целлюлозы и чем они отличаются друг от друга?

● 1. В струе кислорода сожгли два образца вещества. При сгорании 0,9 г вещества а образовалось 1,32 г оксида углерода (IV) и 0,54 воды. При сгорании 1,71 г вещества б образовалось 2,64 г оксида углерода (IV) и 0,99 г воды. Известно, что молярная масса вещества а 180 г/моль, а вещества б 342 г/моль. Найдите молекулярные формулы этих веществ и назовите их.

2. Вычислите, какой объем оксида углерода (IV) образуется при окислении 0,25 моль сахарозы (н. у.).

3. Из одной тонны картофеля, содержащего 0,2 мас. д. (20%) крахмала, получили 100 л этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом?

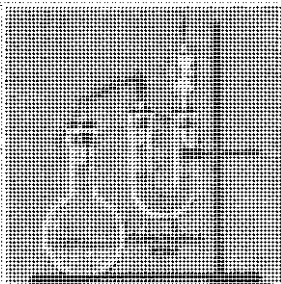


Рис. 164. Брожение глюкозы.

Лабораторные опыты

Брожение глюкозы. 1. Растворите 10 г глюкозы в 50 г воды в колбе и внесите 1–2 г дрожжей. Добавьте питательный раствор, состоящий из 25 мл воды, 0,5 г нитрата калия, 0,3 г хлорида магния, 0,3 г нитрата калия и 0,3 г гидроортофосфата калия. Затем закройте колбу пробкой с газоотводной трубкой, которая соединена с U-образной трубкой, содержащей свежеприготовленную известковую воду (рис. 164). Ко второму колену U-образной трубки присоедините

каучуковый клапан, чтобы оксид углерода (IV) воздуха не растворялся в известковой воде. Колбу подогреть в теплой воде до 30—35°C. Через некоторое время начинают выделяться пузырьки газа и раствор в U-образной трубке мутнеет.

2. Прибор оставляют до следующего занятия в теплом месте (температура не должна быть выше 30—35°C).

На следующем занятии к колбе присоединяют холодильник, отгоняют небольшое количество жидкости и проводят реакции, характерные для одноатомных спиртов.

Задача. 1. О чем свидетельствует появление пузырьков газа и помутнение известковой воды? Напишите уравнения соответствующих реакций. 2. Как можно доказать, что в дистилляте содержится этанол?

Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди (II). 1. Налейте в пробирку 2—3 мл раствора глюкозы и столько же разбавленного раствора гидроксида натрия (NaOH должен быть в избытке). Затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II).

2. Пробирку с полученным раствором нагрейте.

Задача. 1. Что представляет собою раствор синего цвета? Что доказывает данный опыт? 2. Почему при нагревании в пробирке появляется желтый, а затем красный осадок? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Реакция глюкозы с оксидом серебра (I). В две хорошо вымытые пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата серебра (I) и добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака. Образующийся осадок оксида серебра (I) растворяется в избытке водного раствора аммиака. Затем в одну пробирку прилейте 1—1,5 мл раствора, содержащего 0,1 мас. д., или 10%, глюкозы, в другую — столько же раствора фруктозы. Обе пробирки поместите в сосуд с горячей водой.

Задача. Почему серебряное зеркало появляется только в пробирке с раствором глюкозы? Напишите уравнение реакции.

Гидролиз сахарозы. В две пробирки налейте по 5 мл воды, добавьте немного сахара и растворите его. В одну пробирку добавьте 0,5 мл раствора соляной кислоты. Содержимое обеих пробирок кипятите в течение 3—5 мин. Затем нейтрализуйте соляную кислоту раствором гидроксида натрия и в обе пробирки добавьте немного свежеприготовленного осадка гидроксида меди (II). Содержимое пробирки нагрейте.

Задача. Что происходит при нагревании раствора сахарозы в присутствии кислоты? Составьте уравнения происходящих реакций.

Приготовление крахмального клейстера и взаимодействие крахмала с иодом. 1. Налейте в пробирку 4—5 мл воды, добавьте немного крахмала и встряхните. Образующуюся суспензию понемногу вливайте в пробирку с кипящей водой и раствор постоянно взбалтывайте.

2. Полученный клейстер разбавьте холодной водой (1:20) и разлейте его по 3—5 мл в две пробирки. В одну пробирку добавьте немного раствора иода в спирте, а в другую — раствор иодида калия.

Задача. Почему синяя окраска появляется только в первой пробирке?

Гидролиз крахмала. В пробирку налейте 2 мл крахмального клейстера, добавьте 6 мл воды и осторожно прилейте 0,5—1 мл раствора серной кислоты. Кипятите смесь в течение 5 мин, затем нейтрализуйте ее раствором гидроксида натрия и добавьте немного свежеприготовленного осадка гидроксида меди (II). Содержимое пробирки вновь нагрейте.

Задача. 1. Что происходит с крахмалом при его нагревании в присутствии серной кислоты? 2. О чем свидетельствует появление осадка желтого и красного цвета? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Гидролиз целлюлозы. В фарфоровой чашке поместите кусочки фильтровальной бумаги или ваты, добавьте немного концентрированной серной кислоты и разотрите все стеклянной палочкой. Полученную массу перенесите в пробирку с 2—3 мл воды и кипятите в течение 5 мин. Затем смесь нейтрализуйте гидроксидом натрия, добавьте гидроксид меди (II) и нагрейте ее.

Задача. Как можно объяснить наблюдаемые явления? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Практическая работа 3

- Решение экспериментальных задач.** 1. В двух пробирках даны следующие вещества: а) глюкоза, б) фруктоза. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Докажите, что в сыром картофеле и белом хлебе содержится крахмал.
3. Проведите гидролиз сахарозы и определите продукты реакции (двумя способами). Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Определите, в какой из трех пробирок находится раствор: а) сахарозы, б) глицерина, в) глюкозы. Составьте уравнения соответствующих реакций.
5. Докажите, что в состав сахарозы и крахмала входит углерод.

Глава XIII

АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

Некоторые органические соединения, содержащие азот, нам уже известны. Так, например, при изучении ароматических углеводородов мы ознакомились с нитробензолом и тринитротолуолом (с. 187). В этих соединениях содержатся нитрогруппы, непосредственно связанные с углеводородным радикалом.

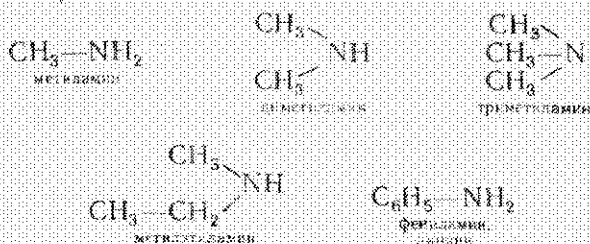
Вещества, в молекулах которых имеются одна или несколько нитрогрупп, соединенных непосредственно с углеводородным радикалом, относятся к нитросоединениям.

В молекулах нитроглицерина (с. 210) и нитроцеллюлозы (с. 251) тоже имеются подобные группы, но они связаны с углеводородным радикалом посредством атома кислорода. Такие соединения относятся к сложным эфирам.

Известны и другие соединения, содержащие азот. Важнейшими из них являются амины, аминокислоты и белки.

§ 1. Амины

Аминами называются производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами:

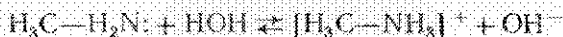


Группа NH_2 называется аминогруппой.

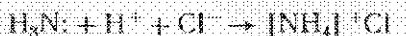
Строение молекул и химические свойства. Строение молекул аминов аналогично строению молекулы аммиака, и поэтому свойства этих веществ сходны. В их молекулах атом азота имеет одну неподеленную пару электронов. В водном растворе и в присутствии кислот эта электронная пара взаимодействует с положительно заряженным ионом водорода и присоединяет его:



HOH
аммоний



или метиламмоний



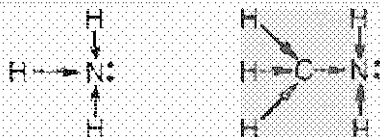
хлорид аммония



хлорид метиламмония

Следовательно, аммиак и амины обладают основными свойствами. Их водные растворы окрашивают раствор лакмуса в синий цвет, а раствор фенолфталеина — в малиновый.

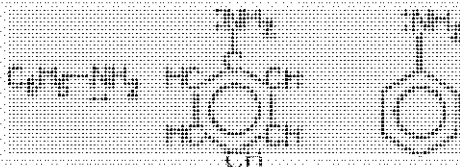
Однако по сравнению с аммиаком амины являются более сильными основаниями. Это объясняется отличием в строении их молекул. Если в молекуле аммиака к атому азота сдвигаются электронные облака от трех атомов водорода, то, например, в молекуле метиламина CH_3-NH_2 к атому азота сдвинуты электронные облака от пяти атомов водорода (от двух атомов водорода непосредственно, а от трех — через атом углерода):



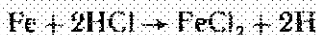
(стрелками показан сдвиг электронной плотности от атомов водорода к атомам азота). В результате атом азота в молекуле метиламина приобретает больший по значению отрицательный заряд, чем атом азота в молекуле аммиака. Благодаря избыточному отрицательному заряду атом азота в молекулах аминов сильнее притягивает к себе протоны, чем в молекуле аммиака, т. е. амины проявляют более сильные основные свойства.

Наибольшее практическое значение имеет ароматический амин — анилин.

Строение молекулы анилина можно изобразить несколькими способами:



Получение анилина в промышленности основано на реакции восстановления нитробензола, которую в 1842 г. открыл русский ученый Н. Н. Зинин. Нитробензол восстанавливают в присутствии чугунных стружек и соляной кислоты. Вначале выделяется атомный водород, который и взаимодействует с нитробензолом:

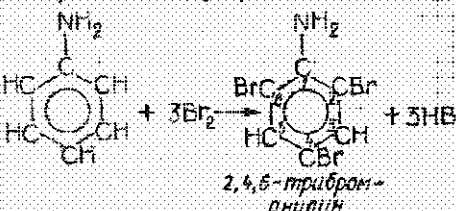


Физические свойства. Анилин — бесцветная маслянистая ядовитая жидкость, мало растворимая в воде. Хорошими растворителями для него являются спирт, эфир и бензол. Анилин затвердевает при -6°C и кипит при 174°C . Вследствие окисления на воздухе он быстро темнеет.

Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы —NH_2 и бензольного ядра. Подобно аминам, производным углеводородов предельного ряда, анилин реагирует с кислотами с образованием солей, но окраски лакмуса не изменяет. Следовательно, анилин более слабое основание, чем амины предельного ряда. Чем это можно объяснить?

Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним о взаимном влиянии атомов и атомных групп в молекулах (с. 187). Как и в молекуле фенола (с. 214), бензольное ядро несколько оттягивает свободную электронную пару от атома азота аминогруппы. Вследствие этого электронная плотность на атоме азота в молекуле анилина уменьшается и он слабее притягивает к себе протоны, т. е. основные свойства анилина ослабевают. Важнейшие химические свойства анилина показаны в таблице 89.

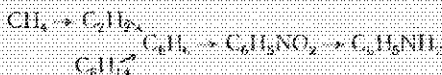
Таблица 89. Важнейшие химические свойства анилина

Химические свойства анилина, обусловленные наличием в молекуле	
аминогруппы	бензольного ядра
<p>Реагирует с кислотами с образованием солей:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">хлорид феноламинный</p> <p>Образовавшиеся соли реагируют со щелочами, и снова выделяется анилин:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Энергично участвует в реакциях замещения, например реагирует с бромной водой с образованием триброманилина:</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">2,4,6-трибром-анилин</p> </div>

Применение. Основная масса анилина используется для производства красителей. При действии на анилин окислителей последовательно образуются вещества различного цвета. Так, например, получают так называемый черный анилин.

Кроме того, анилин является исходным продуктом для синтеза многих лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, анилиноформальдегидных смол и некоторых взрывчатых веществ.

Генетическая связь анилина с другими классами органических соединений. Анилин можно получить из различных углеводов:



Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1—9 (с. 263). Решите задачи 1—3 (с. 266).

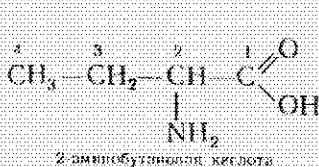
§ 2. АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислотами называются азотсодержащие органические соединения, в молекулах которых содержится аминогруппы $-NH_2$ и карбоксильные группы $-COOH$.

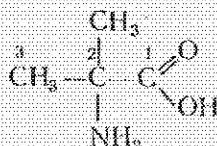
Простейшим представителем этого класса является аминокислотная, или аминокислотная, кислота $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Значение аминокислот исключительно велико, так как из них построены молекулы белков, играющих важнейшую роль в жизненных процессах.

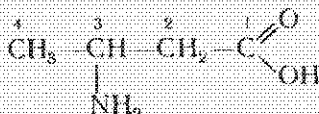
Изомерия и номенклатура. *Изомерия* аминокислот в основном зависит от различного строения углеродной цепи и положения аминогруппы:



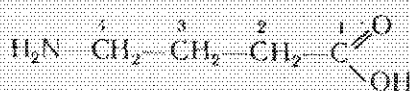
2-DMETHYLENE-1-THIOURACIL KRC DOT:



2-55100-2 MONTROVIA, CALIFORNIA
8-50-04123



Задание 3. Анализ и синтез

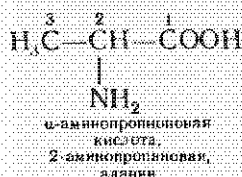
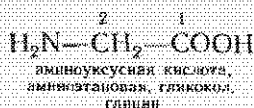


4. 2023年12月25日，在H3-103号

Кроме международной номенклатуры, употребляются еще названия аминокислот, в которых вместо цифр ставят буквы греческого алфавита α , β , γ и т. д. Так, например, 2-аминобутановую кислоту $\text{CH}_3-\overset{\beta}{\text{CH}}_2-\overset{\alpha}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ можно назвать также α -амино-

масляной, а 3-аминобутановую $\text{CH}_3-\overset{\gamma}{\underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ β -амино-
масляной кислотой.

Сохранились также исторические названия кислот:



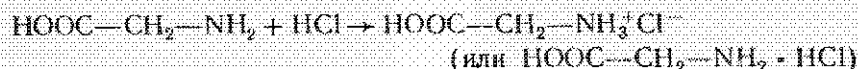
Получение. Аминокислоты, входящие в состав белков, получают путем их гидролиза, подобно тому как глюкозу получают из полисахаридов (с. 249). Известны также синтетические способы получения аминокислот. Так, например, в молекулах карбоновых кислот атомы водорода в радикале можно заменить на галоген, а последний действием аммиака — на аминогруппу:



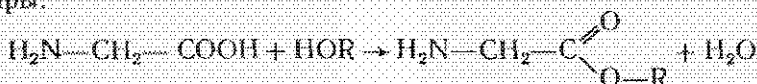
Физические свойства. Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Многие из них обладают сладким вкусом.

Химические свойства. В молекулах аминокислот содержатся карбоксильные группы, обладающие кислотными свойствами, и аминогруппы, обладающие основными свойствами. Они и обуславливают характерные химические свойства этих веществ:

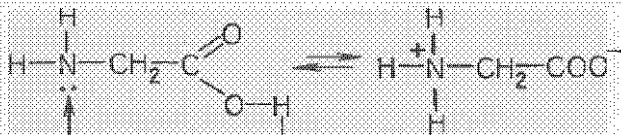
1. Аминокислоты реагируют как с основаниями, так и с кислотами, т. е. они являются амфотерными соединениями:



2. Аминокислоты реагируют со спиртами, образуя сложные эфиры:

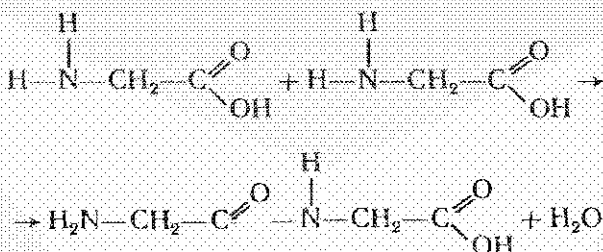


3. Наличие в молекуле одинакового числа аминогрупп и карбоксильных групп приводит к взаимной внутренней нейтрализации:



Получившаяся соль имеет два противоположных заряда и поэтому называется биполярным ионом, т. е. ионом, имеющим два полюса. Ее раствор нейтрален.

4. Аминокислоты реагируют друг с другом:

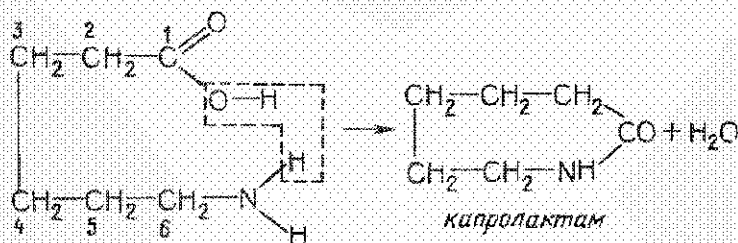


Образовавшаяся молекула реагирует с другой молекулой и т. д. Получаются высокомолекулярные соединения. Группа

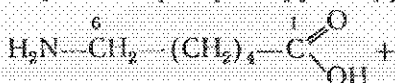
атомов $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ || \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ называется *пептидной* или *амидной группой*, а связь между атомами углерода и азота — *пептидной* или *амидной связью*.

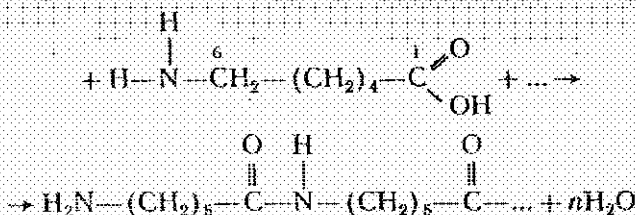
Применение. Аминокислоты необходимы для синтеза белков в живых организмах. Нужные для этого аминокислоты человек и животные получают в виде пищи, содержащей различные белки. Последние в пищеварительном тракте подвергаются расщеплению на отдельные аминокислоты, из которых затем синтезируются белки, свойственные данному организму. Для этой цели успешно используются также искусственно выделенные или синтезированные аминокислоты. Некоторые из них применяются в медицинских целях. Многие аминокислоты служат для подкормки животных.

Некоторые производные аминокислот используются для производства синтетического волокна, например капрона. Таким производным является капролактam. Его можно рассматривать как продукт внутримолекулярного взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы молекулы 6-аминогексановой кислоты:

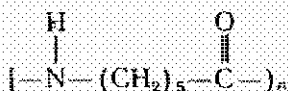


Упрощенно превращение капролактама в полимер, из которого производят капроновое волокно, можно представить так. Капролактam в присутствии воды превращается в 6-аминогексановую кислоту, молекулы которой реагируют друг с другом:





В результате этой реакции образуется высокомолекулярное вещество, макромолекулы которого имеют линейную структуру. Отдельные звенья полимера являются остатками 6-аминогексановой кислоты, и его строение можно выразить следующей формулой:

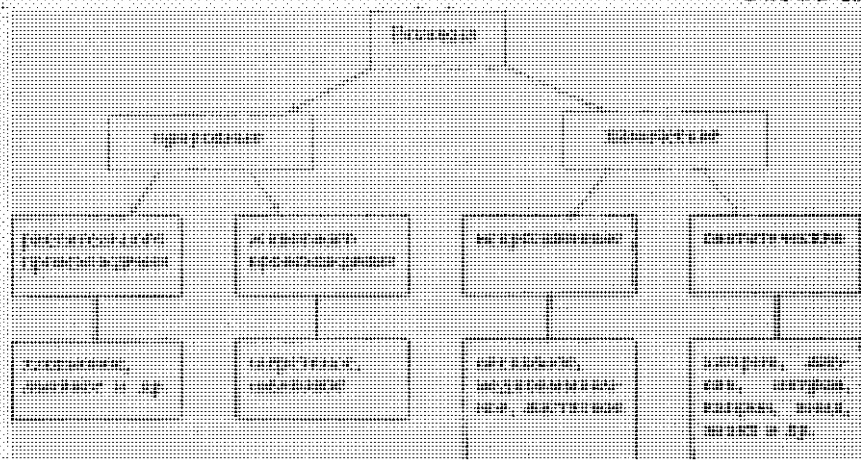


Полимер представляет собой смолу. Для получения волокон ее плавят, пропускают через фильеры. Струи полимера охлаждаются потоком холодного воздуха и превращаются в волокна, при скручивании которых образуются нити.

Капроновые ткани устойчивы к истиранию и не мнутся при деформациях. Однако они разрушаются кислотами и не выдерживают высоких температур, поэтому их нельзя гладить горячим утюгом.

Классификация волокон показана на схеме 58.

Схема 58



Из капрона делают кордную ткань, которая служит каркасом авто- и авиапокрышек. Шины с кордом из капрона более износоустойчивы, чем шины с вискозным и хлопчатобумажным кордом.

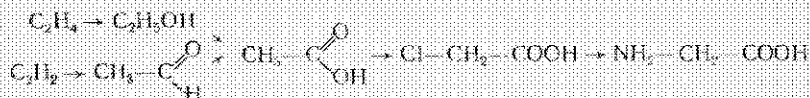
Капроновая смола используется для получения пластмасс, из которых изготавливают различные детали машин, шестерни,

вкладыши подшипников и т. д. Предметы из капроновой пластмассы обладают исключительно большой прочностью и износостойчивостью.

2. Генетическая связь аминокислот с другими классами органических соединений. 1. Предельные углеводороды в процессе последовательных реакций можно превратить в аминокислоты:



2. Аминокислоты можно также получить из непредельных углеводов:



Ответьте на вопросы и выполните упражнения 10—15.

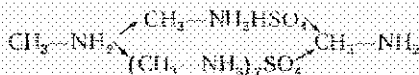
1. Напишите химические формулы веществ (по два примера), относящихся: а) к нитросоединениям; б) к сложным эфирам азотной кислоты.

2. Что такое амины и каково строение их молекул?

3. Исходя из строения молекул, укажите сходные и отличительные свойства аминов и аммиака.

4. Даны амины: а) метиламин; б) диметиламин; в) триметиламин. Напишите структурные формулы и поясните, у какого из них основные свойства выражены сильнее, а у какого — слабее. Почему?

5. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно осуществить следующие превращения:



6. Сравните свойства: а) аминов предельного ряда и анилина; б) спиртов предельного ряда и фенола. Какие свойства у этих веществ сходные и чем они отличаются друг от друга? Почему? Составьте уравнения реакций, подтверждающие выводы.

7. На примере анилина объясните сущность взаимного влияния групп атомов в молекуле.

8. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно синтезировать анилин из следующих исходных веществ: а) метана; б) известняка, угля и воды.

9. Изобразите структурные формулы изомерных веществ, молекулярная формула которых C_6H_5N . Под формулами напишите названия веществ.

10. Как получают аминокислоты? Составьте уравнения реакций.

11. При крекинге нефти (с. 194) образуется этилен. Какую простейшую аминокислоту можно из него синтезировать? Составьте уравнения соответствующих реакций.

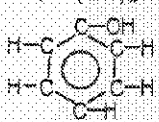
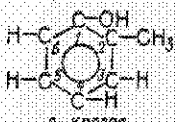
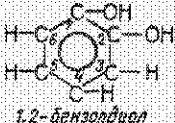
12. Составьте уравнение реакций 2-аминопропановой кислоты: а) с гидроксидом калия; б) с серной кислотой; в) с этанолом.

13. Даны вещества: а) этиламин; б) анилин; в) аминоэтановая кислота. Как можно различить эти вещества? Составьте уравнения соответствующих реакций.

14. Составьте конспект ответа, характеризующего этиламин, анилин и аминоэтановую кислоту (1, с. 43).

15. При подготовке к зачету и экзамену, пользуясь таблицей 90, составьте уравнения реакций, характеризующих основные химические свойства: а) одноатомных предельных спиртов; б) фенолов; в) альдегидов; г) одноосновных предельных карбоновых кислот; д) сложных эфиров; ж) аминов; з) аминокислот. Составьте уравнения реакций по схемам, приведенным на страницах 208, 216, 222, 233, 259, 262.

Таблица 90. Общий обзор важнейших кислород- и азотсодержащих органических соединений

Характеристика органических соединений	Важнейшие кислород- и азотсодержащие органические соединения			
	одноатомные предельные спирты	фенолы	альдегиды	одноосновные предельные карбоновые кислоты
Общие формулы	$R-OH$	$R-OH$ $R-(OH)_n$	$R-C(=O)H$	$R-C(=O)OH$
Формулы отдельных представителей и их названия	CH_3-OH метанол (метиловый спирт) CH_3-CH_2-OH этанол (этиловый спирт) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ пропанол (пропиловый спирт) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-OH$ 3-метил-1-бутанол (изопентиловый спирт)	 фенол  o-крезол  1,2-бензодиол (пирокатехин)	$H-C(=O)H$ метаналь (формальдегид, альдегид муравьиной кислоты) $CH_3-C(=O)H$ этаналь (ацетальдегид, альдегид уксусной кислоты) $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)H$ 2-метилпропаналь (альдегид изомасляной кислоты)	$H-C(=O)OH$ муравьиная (метановая) кислота $CH_3-C(=O)OH$ уксусная (этановая) кислота $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)OH$ изовалериановая (3-метилбутановая) кислота $CH_3-(CH_2)_{16}-C(=O)OH$ стеариновая (октадекановая) кислота
Наиболее характерные реакции	Реагируют: а) с активными металлами; б) окисляются; в) взаимодействуют с кислотами; г) дегидратируются	Реагируют: а) с активными металлами; б) щелочами; в) бромной водой; г) азотной кислотой	Реагируют: а) с оксидом серебра (I); б) гидроксидом меди (II)	а) диссоциируют на ионы; б) реагируют с металлами; в) основными оксидами; г) гидроксидами; д) солями; е) спиртами; ж) дегидратируются

Характеристика органических соединений	Важнейшие азотсодержащие органические соединения		
	сложные эфиры	амины	аминокислоты
Общие формулы	$R-C(=O)O-R$ $R-C(=O)O-R'$	$R-NH_2$ $R-NH-R$ $R-N(R)-R'$ $R-N(R)-R''$	$...-CH(NH_2)-C(=O)OH$ $...-CH(NH_2)-C(=O)OH$
Формулы отдельных представителей и их названия	$H-C(=O)O-CH_3$ метилформиат (метиловый эфир муравьиной кислоты) $CH_3-C(=O)O-C_2H_5$ этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) $CH_3-C(=O)O-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_3$ изопентилацетат (изопентиловый эфир уксусной кислоты) $CH_2=C(CH_3)-C(=O)O-CH_3$ метилметакрилат	CH_3-NH_2 метиламин $CH_3-NH-CH_2-CH_3$ метилэтиламин $CH_3-NH-CH_3$ диметиламин $CH_3-N(CH_3)-CH_3$ триметиламин $C_6H_5-NH_2$ анилин, фениламин	NH_2-CH_2-COOH аминоуксусная, аминоэтановая кислота (глицин) $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$ L-амино-3-оксипропановая, 2-амино-3-метилбутановая кислота (валин) $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-COOH$ 3-аминомасляная, 3-аминобутановая кислота
Наиболее характерные реакции	Подвергаются гидролизу, кроме того, сложные эфиры непредельных кислот полимеризуются и участвуют в реакциях присоединения	Обладают основными свойствами. Реагируют с водой и кислотами. Низшие амины горят на воздухе	Обладают амфотерными свойствами. Реагируют с основаниями, кислотами и спиртами. Способны образовывать биполярный ион

❖ 1. Найдите формулы веществ, массовые доли элементов в которых даны следующие: а) $C = 0,7742$; $N = 0,1505$, $H = 0,0753$; б) $C = 0,3871$, $N = 0,4516$, $H = 0,1613$. Изобразите структурные формулы этих веществ и напишите их названия.

2. При восстановлении 250 г нитробензола получили 150 г анилина. Вычислите, сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом.

3. Сколько граммов нитробензола можно получить из 312 г бензола, если выход составляет 0,75 мас. д., или 75%, по сравнению с теоретическим?

Лабораторные опыты

Взаимодействие анилина с соляной кислотой. 1. В пробирку налейте 2—3 мл воды и добавьте несколько капель анилина. Пробирку встряхните.

2. К смеси добавляйте по каплям концентрированную соляную кислоту. Затем охладите пробирку в холодной воде.

Задания. 1. Какова растворимость анилина в воде? 2. Что происходит, если к смеси анилина с водой добавляют соляную кислоту? Какое образуется вещество?

Выделение анилина из его соли. 1. Полученную в предыдущем опыте жидкость отлейте в пробирку и добавляйте к ней постепенно концентрированный раствор гидроксида натрия до сильнокислотной реакции. Слегка нагрейте смесь. Соберите прибор для перегонки. В целях равномерного кипения жидкости в пробирку поместите несколько кусков стекла. Образуется азвесь.

2. К образовавшейся взвеси добавьте немного раствора хлорной извести.

Задания. 1. Как можно выделить анилин из его соли? 2. При помощи какой реакции можно определить анилин?

Взаимодействие анилина с бромной водой. В пробирку с 5 мл воды внесите 1—2 капли анилина и смесь взболтайте. К полученной смеси добавьте по каплям бромную воду до появления белого осадка.

Задание. Составьте уравнение взаимодействия анилина с бромной водой. Чем объясняется это свойство анилина?

§ 3. Белки

Повторите из учебника «Общая биология» § 30.

Белки — это азотсодержащие высокомолекулярные органические вещества со сложным составом и строением молекул.

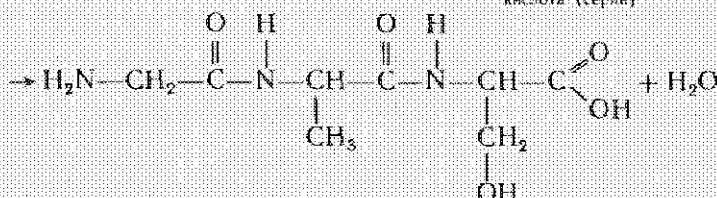
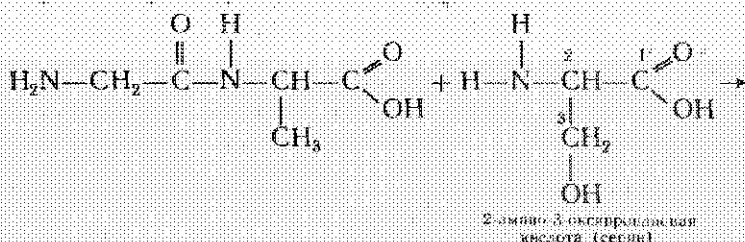
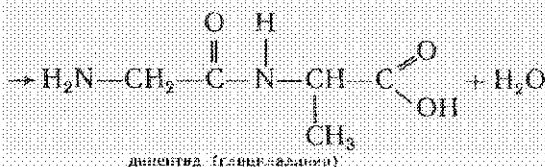
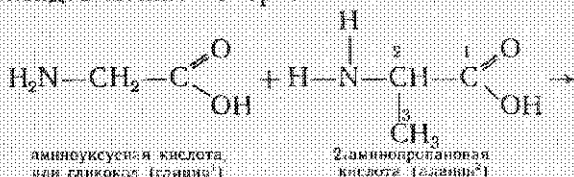
Белки наряду с углеводами и жирами являются основной составной частью нашей пищи. С белками связаны все жизненные процессы. Фридрих Энгельс в книге «Анти-Дюринг» писал: «Жизнь есть способ существования белковых тел». Белки входят в состав клеток и тканей всех живых организмов.

Состав и строение белков. В состав белков входят углерод, водород, кислород и азот. Большинство белков содержат, кроме того, серу, а иногда еще фосфор, железо и некоторые другие элементы. Молекулярная масса белков очень большая. Так, например, относительная молекулярная масса белка, входящего в состав куриного яйца, равна 36 000, а одного из белков мышц достигает 150 000. У некоторых других белков относительная молекулярная масса составляет 300 000 и более.

В результате гидролиза белков чаще всего получают 20 различных аминокислот. Если в состав молекулы белка входят только по одной молекуле каждой из этих 20 аминокислот, то они, соединяясь друг с другом, могут дать свыше $2,4 \cdot 10^{18}$ различных комбинаций. Поэтому понятно, насколько разнообразны и сложны по строению молекулы белков.

В 1888 г. русский биохимик А. Я. Данилевский указал, что в молекулах белков содержатся повторяющиеся пептидные группы атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N—} \\ | \\ \text{H} \end{array}$. В начале XX столетия немецкому ученому

Э. Фишеру и другим исследователям удалось синтезировать соединения, в молекулы которых входило 18 остатков различных аминокислот, соединенных пептидными связями. Эти полипептиды по некоторым свойствам напоминали белки. Упрощенно синтез полипептидов можно изобразить так:



В молекулах белков аминокислотные остатки повторяются многократно в строгой последовательности. Эта последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи называется *первичной структурой* белковой молекулы (рис. 165).

¹ Глицин образуется при гидролизе клея, полученного из субпродуктов животных.

² Аланин можно получить почти из всех белков.

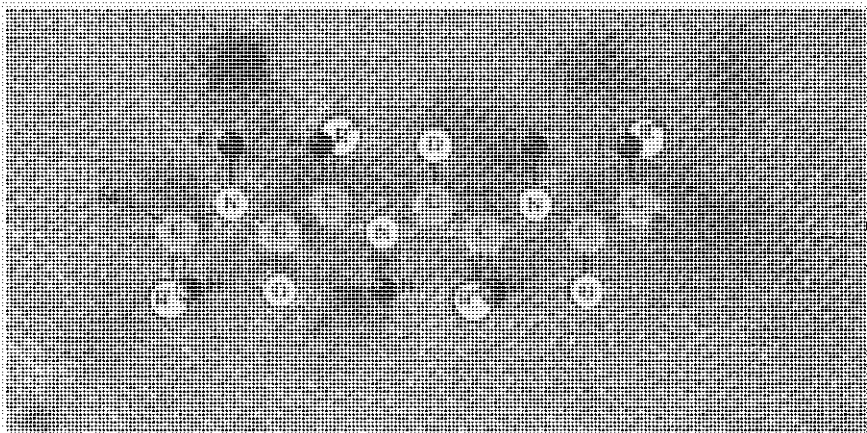


Рис. 165. Первичная структура белков.

Пространственная конфигурация белковой молекулы, напоминающая спираль, образуется благодаря многочисленным водородным связям, которые имеются между группами $-\text{CO}-$ и $-\text{NH}-$ (рис. 166). Такая структура белка называется *вторичной*.

В пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь образует *третичную структуру* белка (рис. 167). Она поддерживается взаимодействием разных функциональных групп полипептидной цепи. Так, например, между атомами серы часто образуется дисульфидный мостик ($-\text{S}-\text{S}-$), между карбоксильной группой и гидроксильной группой имеется сложноэфирный мостик, а между карбоксильной группой и аминогруппой может возникнуть солевой мостик. Для этой структуры характерны и водо-

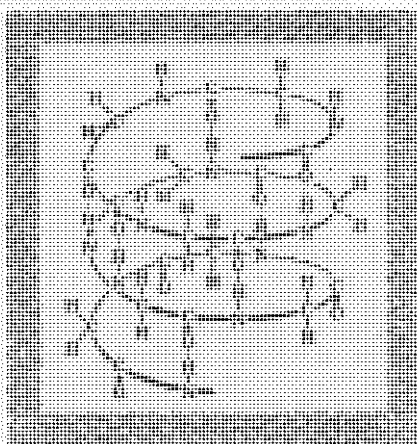


Рис. 166. Вторичная структура белков.

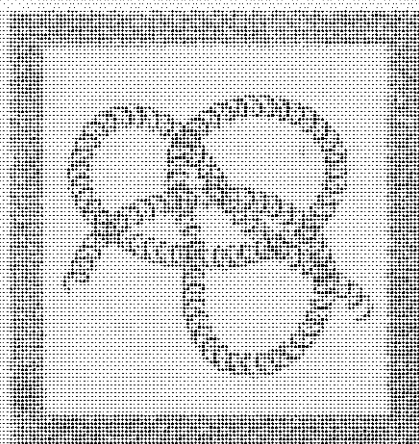


Рис. 167. Третичная структура белков.

родные связи. Третичная структура белка во многом обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Ряд белковых макромолекул могут соединяться друг с другом и образовать относительно крупные агрегаты. Примером такого белка является гемоглобин, который представляет комплекс из четырех макромолекул (рис. 168). Оказывается, что только при такой структуре гемоглобин способен присоединять и транспортировать кислород в организме. Подобные полимерные образования белков, в которых мономерами являются макромолекулы белка, называются *четвертичными структурами*.

Белок — высшая форма развития органических веществ. В нем объединяются признаки разных классов органических соединений, что в своем сочетании дает совершенно новые качества, имеющие большое значение в жизненных процессах организма.

Физические свойства. Белки бывают растворимые и нерастворимые в воде. Некоторые из них с водой образуют коллоидные растворы.

Химические свойства. 1. Для белков характерны реакции, в результате которых выпадает осадок. В одних случаях полученный осадок при избытке воды вновь растворяется, а в других — происходит необратимое свертывание белков, т. е. денатурация, в результате чего их молекулы подвергаются необратимым химическим изменениям. Так, например, этанол осаждает белки по-разному. Если на белок яйца кратковременно подействовать его разбавленным раствором, то полученный осадок можно растворить в воде. Но если на белок подействовать неразбавленным спиртом, то происходит денатурация.

Белки с солями легких металлов и аммония (NaCl , MgSO_4 , ZnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.) образуют осадок, который можно опять растворить. Но при действии солей тяжелых металлов (Fe , Pb , Hg и др.), а также концентрированной азотной кислоты происходит необратимое свертывание белков. Такой же результат получается и при нагревании белков.

2. **Цветные реакции белков:** а) если к небольшому количеству раствора белков прилить немного гидроксида натрия и по каплям добавлять раствор сульфата меди (II), то появляется красно-фиолетовая окраска. Такая же реакция происходит и с другими соединениями, которые содержат пептидные группы;

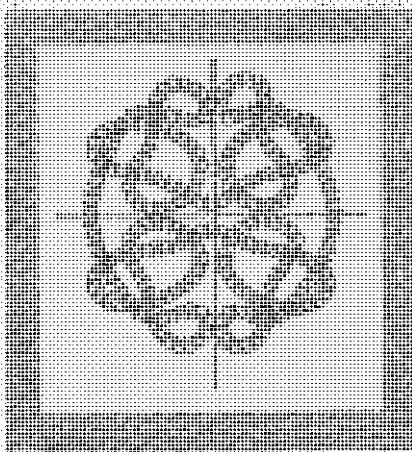
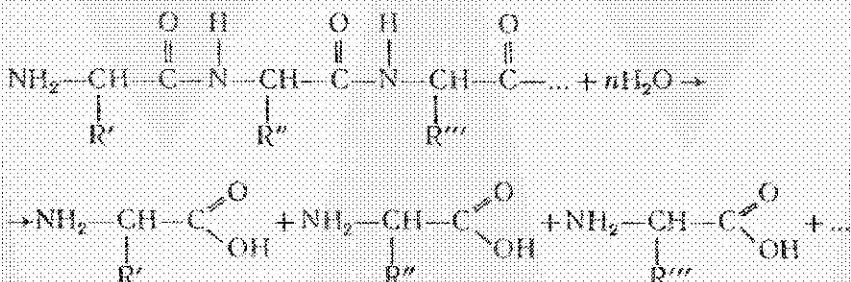


Рис. 168. Четвертичная структура белков.

б) при действии на белки концентрированной азотной кислотой они окрашиваются в желтый цвет. Эта реакция доказывает, что в состав белков входят остатки ароматических аминокислот;

в) если к раствору белков прилить ацетат свинца (II), а затем гидроксид натрия и нагреть, то выпадает черный осадок сульфида свинца (II) за счет соединения серы со свинцом.

3. **Гидролиз белков.** При нагревании белков со щелочами или кислотами происходит гидролиз:



Преобразование белков в организме. В организмах животных и человека под влиянием ферментов (пепсина, трипсина, эрепсина и др.) происходит гидролиз белков. В результате образуются аминокислоты, которые всасываются ворсинками кишечника в кровь и используются для образования белков, специфических данному организму. Синтез белков идет с поглощением энергии. Эту энергию доставляют молекулы АТФ¹. В организме одновременно с синтезом белков непрерывно происходит и полное их разрушение, вначале до аминокислот, а затем до оксида углерода (IV), аммиака, мочевины и воды. При этих процессах выделяется энергия, но в меньшем количестве, чем при распаде углеводов и жиров.

Успехи в изучении синтеза белков. Уже первое ознакомление с белками дает некоторое представление о чрезвычайно сложном строении их молекул. На современном этапе развития химической науки еще очень трудно выявить структуры молекул белков. Первый белок, у которого в 1954 г. удалось расшифровать первичную структуру, был инсулин (регулирует содержание сахара в крови). Для этого потребовалось почти десять лет. Молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепочек. Одна из них содержит 21, а другая — 30 аминокислотных остатков. В настоящее время осуществлен синтез инсулина. Для получения одной из полипептидных цепочек потребовалось провести 89 реакций, а для получения другой — 138. В живых организмах синтез белков происходит очень быстро (иногда почти мгновенно), поэтому ученые настойчиво изучают его механизм.

Синтез белков в условиях лабораторий и химических заводов — задача очень сложная. Решение ее является величайшей по-

¹ Повторите из учебника «Общая биология» § 31, с. 45—47.

бедой всего человечества, которая откроет неиспаанные ресурсы получения разнообразных веществ и материалов для народного потребления и техники. Осуществится проблема биохимического и синтетического получения пищи (широкие исследования в этой области принадлежат А. Н. Несмеянову и другим ученым) и реально окажется задача ликвидации многих болезней.

1. Какие элементы входят в состав белков? Охарактеризуйте строение белковых молекул.

2. Какие группы атомов и типы связей наиболее характерны для большинства белковых молекул?

3. Где белки встречаются в природе и каково их значение?

4. Охарактеризуйте физические и химические свойства белков.

5. Как можно доказать наличие белков в продуктах питания и в шерстных и шелковых тканях?

6. Сколько различных трипептидов могут образоваться при сочетании трех аминокислот (по выбору)? Составьте уравнения соответствующих реакций.

7. Какие вещества образуются при гидролизе белков в организме? Дайте общую характеристику роли белков в процессах жизнедеятельности человека и животных.

8. Какова роль ДНК и РНК в биохимических процессах, протекающих в организме человека? Какова роль нуклеиновых кислот в регуировке механизма наследственности?

9. В чем состоит трудность синтеза белков? Как химики в настоящее время решают эту проблему? Какие в этой области имеются достижения и какие задачи предполагается решить в будущем?

Лабораторные опыты

Растворение и осаждение белков. 1. Налейте в колбу 2—3 мл белка яйца, добавьте 15—20 мл воды и встряхните.

2. Влейте в пробирку 2—3 мл полученного раствора белка и добавьте к нему 0,5 мл разбавленного раствора этанола.

3. К взвеси белка прилейте 10—15 мл воды и встряхните.

Денатурация белков. 1. Налейте в пробирку 2—3 мл воды и ранее приготовленного раствора белка, добавьте к нему 1—2 мл неразбавленного этанола.

2. В пробирку с осадком прилейте 10—15 мл воды и встряхните.

Задача. Почему при действии на белок неразбавленным спиртом образуется нерастворимый в воде осадок?

Цветные реакции на белки. Биуретовая реакция. Влейте в пробирку 2—3 мл раствора белка, добавьте несколько миллилитров раствора гидроксида натрия, а затем немного раствора сульфата меди (II).

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и добавьте 0,5—1 мл концентрированной азотной кислоты.

Задача. 1. Как можно доказать наличие белков в пищевых продуктах?

2. Какова сущность цветных реакций белков?

Свойства капрона. 1. Тонкими щипцами внесите образец капронового волокна в пламя горелки.

2. Поднесите влажную красную лакмусовую бумажку к выделяющимся газам.

3. Поместите немного капронового волокна в фарфоровую чашку и ignite ее.

4. Из расплава волокна стеклянной палочкой пытайтесь вытянуть нити.

5. Поместите в четыре пробирки немного капронового волокна. В первую пробирку прилейте азотную кислоту ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), во вторую — серную кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), в третью — раствор гидроксида натрия, а в четвертую — ацетон. Через 10 мин содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой.

Задача. Как действуют на капрон вещества в первой, второй, третьей и четвертой пробирках?

Пользуясь таблицей (приложение, с. 282—283), исследуйте свойства нитрона и ларсана.

Практическая работа 4

Решение экспериментальных задач. 1. Получите этилен и ацетилен и проделайте с ними опыты, подтверждающие их характерные свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций.

2. В двух пробирках даны вещества: а) этанол; б) глицерин. Предложите опыты, подтверждающие их характерные свойства. Напишите уравнения соответствующих реакций.

3. В двух пробирках даны вещества: а) бензол; б) уксусная кислота. Проведите опыты, подтверждающие их характерные свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций. Уравнения реакций, относящихся к уксусной кислоте, напишите в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

4. В одной пробирке дан раствор фенола, а в другой — раствор метанола. Проведите опыты, которые подтверждают их характерные химические свойства. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. В двух пробирках даны вещества: а) глюкоза; б) сахароза. Определите эти вещества при помощи характерных химических реакций и составьте соответствующие уравнения.

6. Даны следующие вещества: этанол, пропанол, растворы муравьиной, уксусной и серной кислот. Получите четыре различных сложных эфира и составьте соответствующие уравнения.

Практическая работа 5

Решение экспериментально-расчетных задач по неорганической и органической химии. 1. Дано 0,05 л воды и нужное количество нитрата натрия. Приготовьте раствор, содержащий 0,12 мас. д., или 12%, этого вещества.

2. Дана соляная кислота в достаточном количестве. Вычислите, сколько потребуется цинка, чтобы получить 200 мл водорода (н. у.). Получите и соберите этот газ.

3. В пробирке дано 0,5 г сульфата натрия. Вычислите, сколько потребуется хлорида бария, чтобы полностью осадить сульфат-ион. Осуществите практически эту реакцию и определите массу полученного осадка.

4. При реакции получили 2,5 г гидроксида железа (III). Вычислите, сколько для этого потребовалось хлорида железа (III), если в нем содержалось 0,1 мас. д., или 10%, примесей. Осуществите эту реакцию практически.

5. В пробирках даны следующие вещества: а) этанол, глицерин и раствор метанола; б) глюкоза, уксусная кислота и раствор фенола. Опытным путем определите каждое вещество и напишите уравнения соответствующих реакций.

Практические работы 6 и 7

Распознавание пластмасс и волокон. Прежде чем приступить к выполнению практической работы, ознакомьтесь со свойствами пластмасс и волокон (приложение, с. 278-283). После этого получите задание от учителя. Распознавание пластмасс следует начать с внешнего осмотра, а затем перейти к исследованию их отношения к нагреванию и горению. Потом испытывают действие на них растворителей.

Распознавание волокон начинают с их сжигания. При этом прослеживают, с какой скоростью происходит горение, исследуют запах продуктов разложения, свойства остатка, который образуется после сгорания. Затем проверяют действие на волокна кислот, щелочей и растворителей.

1. Выданы четыре пакетика с образцами пластмасс: а) поливинилхлорид, аминопласт, целлулоид и фенопласт; б) полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат и капрон. Определите, какая пластмасса находится в каждом из пакетиков.

2. Выданы четыре пакетика с образцами волокон: а) натуральный шелк (или шерсть), вискозное волокно, нитрон и лавсан; б) хлопчатобумажная ткань, ацетатное волокно, хлорин и капрон. Определите, какое вещество находится в каждом из пакетиков.

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

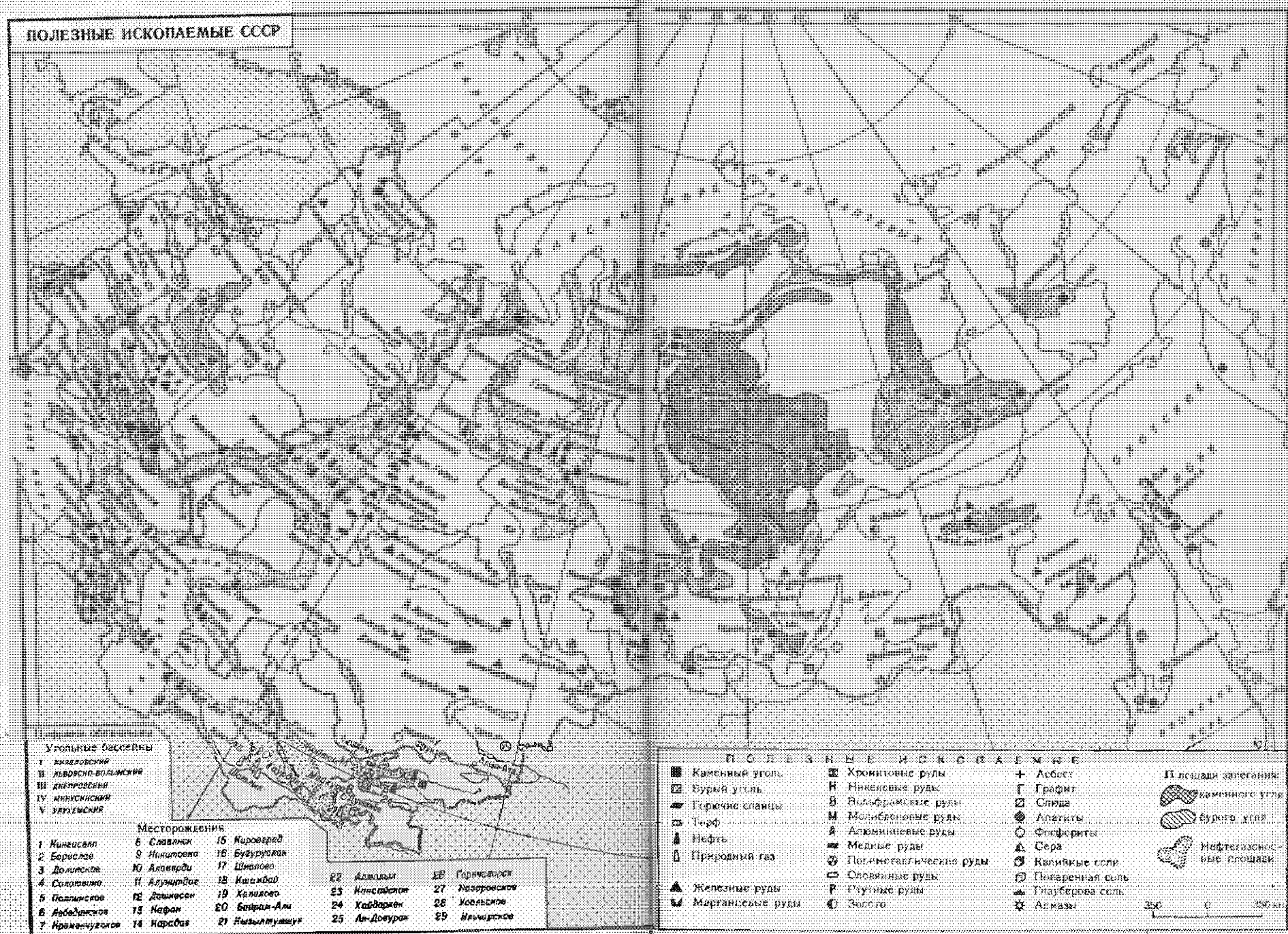
Ионы	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
OH^-		P	P	P	—	P	M	M	П	П	—	П	П	П	П
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Cl^-	P	P	P	P	П	P	P	P	P	P	М	П	П	П	П
S^{2-}	P	P	P	P	П	—	—	П	П	П	П	П	П	П	—
SO_3^{2-}	P	P	P	P	М	М	М	М	М	—	—	П	М	—	—
SO_4^{2-}	P	P	P	P	М	П	М	P	P	P	P	П	P	P	P
CO_3^{2-}	P	P	P	P	П	П	П	П	П	П	—	П	П	—	—
SiO_3^{2-}	П	—	P	P	П	П	П	П	П	—	—	П	П	—	—
PO_4^{3-}	P	P	P	P	П	П	П	П	П	П	П	П	П	П	П
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

P — растворимые (больше 10 г в 1000 г воды); М — малорастворимые (от 10 г и до 0,01 г в 1000 г воды); П — нерастворимые (меньше 0,01 г в 1000 г воды); черточка — разлагаются водой или не существуют.

Плотность растворов некоторых щелочей

Содержание растворенного вещества (в %)	Плотность раствора (в г/см ³)			Содержание растворенного вещества (в %)	Плотность раствора (в г/см ³)		
	KOH	NaOH	H ₃ N		KOH	NaOH	H ₃ N
4	1,033	1,043	0,981	34	1,334	1,374	0,889
6	1,048	1,065	0,973	36	1,358	1,395	0,884
8	1,065	1,092	0,967	38	1,384	1,416	—
10	1,082	1,115	0,960	40	1,411	1,437	—
12	1,100	1,137	0,958	42	1,437	1,458	—
14	1,118	1,159	0,946	44	1,460	1,478	—
16	1,137	1,181	0,939	46	1,485	1,499	—
18	1,156	1,203	0,932	48	1,511	1,519	—
20	1,176	1,225	0,926	50	1,538	1,540	—
22	1,196	1,247	0,919	52	1,564	1,560	—
24	1,217	1,268	0,913	54	1,590	1,580	—
26	1,240	1,289	0,908	56	1,616	1,601	—
28	1,263	1,310	0,903	58	—	1,622	—
30	1,286	1,332	0,898	60	—	1,643	—
32	1,310	1,352	0,893				

ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ СССР



Плотность растворов некоторых кислот

Содержание растворен- ного веще- ства (в %)	Плотность раствора (в г/см ³)			Содержание раствора иного веще- ства (в %)	Плотность раствора (в г/см ³)	
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl		H ₂ SO ₄	HNO ₃
4	1,027	1,022	1,019	54	1,439	1,340
6	1,040	1,033	1,029	56	1,460	1,351
8	1,055	1,044	1,039	58	1,482	1,362
10	1,069	1,056	1,049	60	1,503	1,373
12	1,083	1,068	1,059	62	1,525	1,384
14	1,098	1,080	1,069	64	1,547	1,394
16	1,112	1,093	1,079	66	1,571	1,403
18	1,127	1,106	1,089	68	1,594	1,412
20	1,143	1,119	1,100	70	1,617	1,421
22	1,158	1,132	1,110	72	1,640	1,429
24	1,174	1,145	1,121	74	1,664	1,437
26	1,190	1,158	1,132	76	1,687	1,445
28	1,205	1,171	1,142	78	1,710	1,453
30	1,224	1,184	1,152	80	1,732	1,460
32	1,238	1,198	1,163	82	1,755	1,467
34	1,255	1,211	1,173	84	1,776	1,474
36	1,273	1,225	1,183	86	1,793	1,480
38	1,290	1,238	1,194	88	1,808	1,486
40	1,307	1,251	—	90	1,819	1,491
42	1,324	1,264	—	92	1,830	1,496
44	1,342	1,277	—	94	1,837	1,500
46	1,361	1,290	—	96	1,840	1,504
48	1,380	1,303	—	98	1,841	1,510
50	1,399	1,316	—	100	1,838	1,522
52	1,419	1,328	—			

Относительные молекулярные массы (округленные) неорганических соединений

Анионы	Относительные молекулярные массы соединений, образованных катионами															
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺
O ²⁻	—	—	62	94	153	56	40	102	152	72	160	71	81	80	232	223
OH ⁻	18	35	40	56	171	74	58	78	103	90	107	89	99	98	125	241
Cl ⁻	36,5	53,5	58,5	74,5	208	111	95	133,5	158,5	127	162,5	126	136	135	143,5	278
Br ⁻	81	98	103	119	297	200	184	267	292	216	296	215	225	224	188	367
I ⁻	128	145	150	166	391	234	278	408	433	310	437	309	319	318	235	461
NO ₃ ⁻	63	80	85	101	261	164	148	213	238	180	242	179	189	188	170	331
S ²⁻	34	68	78	110	169	72	56	150	200	88	208	87	97	96	248	239
SO ₃ ²⁻	82	116	126	158	217	120	104	294	344	136	352	135	145	144	296	287
SO ₄ ²⁻	98	132	142	174	233	136	120	342	392	152	400	151	161	160	312	303
CO ₃ ²⁻	62	96	106	138	197	100	84	234	284	116	292	115	125	124	276	267
SiO ₃ ²⁻	78	112	122	154	213	116	100	282	332	132	340	131	141	140	292	283
PO ₄ ³⁻	98	149	164	212	601	310	262	122	147	358	151	355	385	382	419	811

Название пластмассы	Формула	Внешние признаки	Отношение к нагреванию, горению
Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	По внешнему виду сходен с парафином. Относительно мягкий и эластичный материал. Тонкие пленки прозрачные. Цвет различный	При нагревании размягчается, можно вытянуть нити. Горит синим пламенем, при этом плавится и образует капли
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Относительно мягкий материал. При пониженной температуре становится твердым и хрупким. Цвет различный	При нагревании размягчается. Горит небольшим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени гаснет. При горении чувствуется острый запах
Полистирол	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Твердый, хрупкий, почти прозрачный или непрозрачный материал. Может быть разного цвета	При нагревании размягчается, легко вытягивается в нити
Фенол-формальдегидные (фенопласты)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ / \quad \backslash \\ -\text{C} \quad \text{C}-\text{CH}_2- \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}-\text{H} \end{array} \right]_n$	Твердые, хрупкие материалы темного цвета с блестящей поверхностью	При сильном нагревании разлагаются. Горит, распространяя резкий запах фенола, вне пламени постепенно гаснут
Капрон	$\begin{array}{c} -\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}- _n \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Эластичный, прозрачный материал. Легко окрашивается красками для тканей	При сильном нагревании плавится. При горении образует твердый блестящий шарик темного цвета, распространяя неприятный запах
Аминопласты	—	Твердые, хрупкие материалы разного цвета	При сильном нагревании разлагаются. Почти не горят, обугливаются, распространяя резкий запах
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOCH}_3)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Относительно твердый, прозрачный материал	При нагревании размягчается. Горит желтым с синей каймой у краев пламе-

пластмасс

Реакции на продукты разложения	Действие растворителей		
	ацетона	бензола	дихлорэтана
Обесцвечивают растворы $KMnO_4$ и Br_2	Не растворяется		
Выделяющийся хлороводород окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, с раствором $AgNO_3$ образует осадок белого цвета	Не растворяется		Набухает, становится рыхлым
Обесцвечивает растворы $KMnO_4$ и Br_2	Набухает	Растворяется (растворяется также в толуоле и в ксилоле)	
—	Не растворяются		
Образующиеся соединения, содержащие аминогруппы, окрашивают красную лакмусовую бумажку в синий цвет	Не растворяется (растворяется в конц. HNO_3 , H_2SO_4 и в расплавленном феноле)		
Окрашивают красную лакмусовую бумажку в синий цвет	Не растворяются		
Обесцвечивает растворы $KMnO_4$ и Br_2	Набухает	Растворяется (растворяется также в тетрахлорметане)	

Название вещества	Формула	Внешние признаки	Отношение к нагреванию, горению
			нем, с характерным потрескиванием, распространяя специфический запах сложных эфиров
Целлулоид	—	Эластичный, относительно мягкий прозрачный материал	При нагревании разлагается. Очень легко загорается и быстро сгорает, оставляя следы золь

Распознавание

Вещество	Формула	Сжигание	Реакции на продукты разложения
Хлопок (хлопчатобумажная ткань)	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Горит быстро с запахом жженой бумаги. Остается черный пепел	Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет
Шерсть, натуральный шелк	—	Горит медленно, с запахом жженных волос, образуя шарик черного цвета, который растирается в порошок	Окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет
Вискозное	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Горит быстро, с запахом жженой бумаги. Остаются следы золь	Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет
Ацетатное	$\left(C_6H_7O_2 \begin{array}{l} \nearrow OCOCH_3 \\ \nearrow OCOCH_3 \\ \searrow OCOCH_3 \end{array} \right)_n$ или $\left(C_6H_7O_2 \begin{array}{l} \nearrow OCOCH_3 \\ \nearrow OCOCH_3 \\ \searrow OH \end{array} \right)_n$	Горит быстро, образуя шарик темно-бурого цвета. Все пламя не горит	Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет

Реакции на продукты разложения	Действие растворителей		
	ацетона	бензола	дихлорэтан
—	Растворяется	Не растворяется	

волокно

Действие кислот и щелочей (н. у.)			Действие растворителей	
HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)	H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$)	NaOH (10%)	ацетона	растопленный фенол
Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется	Набухает, но не растворяется	Не растворяется	
Набухают и окрашиваются в желтый цвет	Разрушаются	Растворяются	Не растворяются	
Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется, образуя красно-коричневый раствор	Сильно набухает и растворяется	Не растворяется	
Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется	Образуется желтоватый раствор	Растворяется	Не растворяется

Вещество	Формула	Сжигание	Реакции на продукты разложения
Нитрон	$\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$	Горит, образуя темный, не блестящий, рыхлый шарик	Окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет
Хлорин	$\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH---} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	При поджигании горит небольшим коптящим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени не горит. При горении распространяет острый запах	Образующийся хлороводород окрашивает влажную синюю лакмусовую бумажку в красный цвет, дает осадок с AgNO_3
Лавсан	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \quad \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \end{array} \right)_n$	Горит коптящим пламенем и образует твердый, блестящий шарик темного цвета	На стенках пробирки образуется желтое кольцо
Капрон	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---N---(CH}_2\text{)}_5\text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета. Чувствуется неприятный запах	Окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет

Действие кислот и щелочей (н. у.)			Действие растворителей	
HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)	H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$)	NaOH (10%)	ацетона	расплавленного фенола
Не растворяется (растворяется в дымящей HNO_3)	Растворяется	Не растворяется (при кипячении волокно краснеет)	Не растворяется	
Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Растворяется	Не растворяется
Не растворяется (растворяется в дымящей HNO_3)	Растворяется	Не растворяется	Не растворяется	Растворяется
Растворяется, образуя бесцветный раствор		Не растворяется	Не растворяется	Растворяется

**ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ, УПРАЖНЕНИЯ
И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАЧЕТАМ**

9 КЛАСС

Зачет 1

по теме «Теория электролитической диссоциации»

Вопросы и упражнения: 2, 3, 5—10, 12, 13, 16—20, 22 (с. 17—19).

Задачи: 1—4 (с. 19—20).

Зачет 2

по теме «Подгруппа азота»

Вопросы и упражнения: 1—4, 7, 8, 10, 13, 14, 16, 18, 20—22, 27—32, 34, 35 (с. 48—50).

Задачи: 1—3, 5—7 (с. 50).

Зачет 3

по теме «Подгруппа углерода»

Вопросы и упражнения: 1, 6, 7, 9, 10, 12, 14, 17, 18, 22—27, 29—32, 34, 35 (с. 76—77).

Задачи: 1—3, 5 и 6 (с. 78).

10 КЛАСС

Зачет 1

по темам «Общие свойства металлов», «Щелочные металлы», «Магний и кальций», «Алюминий»

Вопросы и упражнения: 1, 5, 7, 9, 11, 16, 18, 19 (с. 95—96); 1—3, 6, 7, 10, 11 (с. 100); 1, 3—9, 12, 13, 16—18, 20—22 (с. 108—110); 1, 4—9, 12, 13 (с. 115—116).

Задачи: 1, 3, 4, 6 (с. 96); 1, 3, 4 (с. 100); 1—3, 5, 6 (с. 110); 1—3 (с. 116).

Зачет 2

по темам «Железо», «Металлургия»

Вопросы и упражнения: 1, 4—7 (с. 121—122); 1—3, 5, 7—10 (с. 125); 1—3, 5—7, 9, 11, 14, 15 (с. 139).

Задачи: 1, 3, 4 (с. 125—126); 2, 4, 5 (с. 140).

Зачет 3

по темам «Теория строения органических веществ», «Предельные углеводороды», «Непредельные углеводороды»

Вопросы и упражнения: 1, 3—5, 8, 10, 12, 13 (с. 147); 1, 2, 4—8, 10, 11, 13, 15, 16, 18 (с. 154—156); 1, 3, 4, 6, 7 (с. 158); 1, 3, 4, 7, 8, 10, 12—14, 17, 18 (с. 169); 1, 3, 5, 7, 8 (с. 176); 3—5, 7, 9, 10 (с. 181).

Задачи: 2, 3, 5 (с. 156); 1, 2, 4 (с. 169—170); 1 и 2 (с. 176); 1—3 (с. 181—182).

Зачет 4

по темам «Ароматические углеводороды», «Природные источники углеводородов»

Вопросы и упражнения: 1, 3, 4, 7, 8, 11, 12 (с. 189); 1, 2, 8, 10—12, 14, 18, 19, 21 (с. 198—199).

Задачи: 3 и 4 (с. 189); 1—3 (с. 199).

II К Л А С С

Зачет 1

по темам «Спирты», «Фенолы», «Альдегиды», «Карбоновые кислоты»

Вопросы и упражнения: 1, 3, 5—8, 10, 12, 14—17 (с. 208—209); 1, 3—7 (с. 211—212); 1, 2, 4, 6—9 (с. 216); 1, 2, 4, 5, 7—9, 11—14 (с. 222—223); 1, 3, 5, 7, 8, 10—13, 17—19 (с. 233—235).

Задачи: 1, 3, 4 (с. 208); 1—3 (с. 211); 2 и 3 (с. 215); 1, 2, 4 (с. 222); 1—4 (с. 234).

Зачет 2

по темам «Сложные эфиры. Жиры», «Углеводы»

Вопросы и упражнения: 1, 3, 4, 6—10, 12 (с. 241); 1, 6—8, 11, 12, 15, 20, 22, 23 (с. 254).

Задачи: 1—3 (с. 242); 2 и 3 (с. 254).

Зачет 3

по теме «Азотсодержащие органические соединения»

Вопросы и упражнения: 2, 4—6, 8—10, 12, 14, 15 (с. 263); 1—4, 7, 9 (с. 271).

Задачи: 2 и 3 (с. 266).

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Глава X

1. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 2. 0,43 г. 3. 0,0557 мас. д., или 5,57%. 4. 11,43 г Cu, 27, 14 г FeSO_4 ; 11,43 г CuSO_4 . 5. 158,37 мл. 6. 0,59 г.

Глава XI

1. 2,76 г; 3,63 л. 2. 8888,89 м³. 3. Кислая; 54,11 г KNO_3 . 4. 26,08% и 60,68%. 5. 11,7 т. 6. 0,5047 мас. д. 7. 15,68 т.

Глава XII

1. 100800 м³. 2. 572 г. 3. 154,2 г. 4. 0,1001 мас. д., или 10,01%. 5. 221,76 кг Na_2CO_3 ; 209,205 кг CaCO_3 и 753,14 кг SiO_2 . 6. 0,8329 мас. д. Na_2CO_3 и 0,1671 мас. д. NaHCO_3 .

Глава XIII

1. 8,875 г; 2,8 л. 2. 108 г. 3. 22,4 м³ H_2 и 22,4 м³ Cl_2 . 4. 5,49 г Cu; 13,03 г FeSO_4 и 2,29 г CuSO_4 . 5. Масса увеличилась на 0,08 г. 6. 355,51 г PbO и 215,71 г SnO_2 .

Глава XIV

1. 160 г. 2. 0,6964 мас. д., или 69,64%; 35,71 г. 3. 74,86 г KHCO_3 . 4. 1:9.

Глава XV

1. 29,2 г. 2. Mg — 0,1304 мас. д., или 13,04%; MgO — 0,2174 мас. д., или 21,74%. 3. 20%. 4.40. Кальций. 5. 0,8445 мас. д., или 84,45%. 6. 88,81 г Na_2CO_3 .

Глава XVI

1. 9 г. 2. 32% Cu и 68% Al. 3. 10 мл.

Глава XVII

1. 46,86 т. 2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Глава XVIII

1. 3,067 т. 2. 0,8286 мас. д., или 82,86%. 3. Fe_3O_4 . 4. 3,32 мл; 2,8 г.

Глава XIX

1. 65,17% Fe и 4,67% Si. 2. 930 кДж. 3. 403200 м³. 4. 66,32 т. 5. 2,854 т. 6. 0,545%.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава II

1. 1,52 раза тяжелее; 1,96 г. 2. а) 10 м³; б) 7,47 м³. 3. а) 436,8 м³; б) 2080 м³ воздуха. 4. а) 89,6 л; б) 284 г. 5. 470,24 м³.

Глава IV

- § 1. 2. 1. а) 62,33 л и 77,91 г; б) 256,7 л. 2. а) 5,6 л; б) 47 г. 3. 112 м³.
4. 1071,43 л.
§ 3. 4. 1. 151,3 т. 2. 149,59 м³.
§ 5. 1. C₄H₆. 2. 15,05 м³. 3. 500,16 м³ C₂H₂ и 1500,48 м³ H₂.
4. 26,19 м³. 5. 22,4 м³.

Глава V

1. 9025,62 л. 2. 76,92%. 3. 16,8 г NaHCO₃. 4. 78,5 г C₆H₅Br; 40,5 г HBr и 80 г Br₂.

Глава VI

1. 10,12 м³. 2. 11,73 м³. 3. 896 л и 1,76 кг.

Глава VII

- § 1. 1. 4 м³. 2. 0,09 мас. д. 3. 2673,9 л. 4. 22,5 г.
§ 2. 1. 1,31 л. 2. 233,17 кг. 3. 40,26% этиленгликоля и 59,74% глицерина.

Глава VIII

1. 33,1 г трибромфенола и 24,3 г бромоводорода. 2. 30 г. 3. 34,80 г.

Глава IX

1. CH₃O — метаваль. 2. 23,08%. 3. 712 м³. 4. 0,28 л и 0,325 г.

Глава X

1. CH₃—COOH. 2. 5 моль. 3. 328,57 г раствора HCOOH и 340 г HCOONa.
4. 16230,26 м³. 5. 25,6 г HOOC—COOK.

Глава XI

1. 158,4 г. 2. 4,48 м³. 3. 67,06 т. 4. 1,77 г.

Глава XII

1. Вещество а — C₆H₁₂O₆, вещество б — C₁₂H₂₂O₁₁. 2. 67,2 л. 3. 70,43%.

Глава XIII

1. а) C₆H₅—NH₂, б) CH₃—NH₂. 2. 79,36%. 3. 369 г.

УКАЗАТЕЛЬ¹

- Адсорбция II, 57
Азота круговорот в природе II, 37
— получение II, 23
— применение II, 24
— свойства II, 23
— строение атома II, 22
— строение молекулы II, 22
Аланин II, 267
Алебастр II, 105
Аллотропия I, 151
Алмаз II, 56
Альдегид уксусный II, 218
Альдегида уксусного получение II, 220
— применение II, 222
Альдегидов генетическая связь с другими классами органических соединений II, 222
— изомерия II, 219
— номенклатура II, 219
— получение II, 220
— применение II, 222
— свойства II, 221
— строение II, 218
Альдегиды II, 217
Алюминия нахождение в природе II, 111
— получение II, 112, 137
— применение II, 113
— свойства II, 112
Алюминотермия II, 129
Амальгама II, 112
Аминокислот изомерия II, 259
— номенклатура II, 259
— получение II, 260
— применение II, 261
— свойства II, 260
Аминокислоты II, 259
Аминов номенклатура II, 256
— свойства II, 256
— строение II, 256
Амны II, 256
Аммиака получение II, 25
— применение II, 28
— свойства II, 26
— строение II, 24
Ангидрид уксусный II, 228
Анилин II, 258
Анионы II, 5
Анод II, 5
Антифризы II, 211
Апатиты II, 39
Аппарат контактный I, 169
Аргон I, 44, 108
Аррениус С. II, 4
Атомов масса I, 17
— распад I, 109
— строение I, 108
— электронная формула I, 113
— ядро I, 108
Атомы I, 12
АТФ II, 42, 270
Ацетальдегид II, 218
Ацетаты II, 226
Ацетилен получения II, 178
— применение II, 180
— свойства II, 179
— строение молекул II, 177
Барий II, 108
Белки II, 266
Белков вторичная структура II, 268
— денатурация II, 269
— первичная структура II, 267
— третичная структура II, 268
— свойства II, 269
— синтез II, 270
— состав II, 266
— строение II, 266
— четвертичная структура II, 269
Бензин II, 195
Бензола получение II, 185
— применение II, 188
— свойства II, 186
— строение молекулы II, 182
Бериллий I, 106; II, 107
Бертло М. II, 239
Бетон II, 73
Бойль Р. I, 30
Бокситы II, 111
Бор II, 115

¹Римская цифра указывает на I или II часть учебника

- Брожение сахаристых веществ II, 204
 Бром I, 139, 143
 1,3-Бутадиен II, 170
 Бутан II, 148
 1-Бутен II, 162
 2-Бутен II, 162
 1-Бутин II, 178
 2-Бутин II, 178
 Бутлеров А. М. II, 144

 Валентности объяснение I, 131
 Валентность I, 25
 Вальер Ф. II, 141
 Вещества азотсодержащие II, 256
 — аморфные I, 128
 — амфотерные I, 84
 — кристаллические I, 128
 — органические II, 141
 — простые I, 14
 — сложные I, 14
 Винилхлорид II, 179
 Вода известковая II, 105
 — хлорная I, 142
 Воды анализа I, 56
 — жесткость II, 105
 — очистка I, 57
 — синтез I, 57
 — строение молекулы I, 155
 — свойства физические I, 58
 — химические I, 58
 Водорода изотопы I, 110
 — пероксид I, 21, 39
 Воздуха состав I, 44
 Волокна искусственные II, 262
 — природные II, 262
 — синтетические II, 262
 — химические II, 262
 Волокнит II, 215
 Вольфрам II, 121
 Вюрц А. II, 151

 Газ болотный II, 151
 — водяной II, 59
 — генераторный II, 59
 — гремуший I, 53
 — коксовый II, 197
 — нефтяной (попутный) II, 192
 — природный II, 151
 — угарный I, 15, 16; II, 59
 — углекислый II, 60
 Газогенератор II, 59
 Газы благородные I, 44
 Галлий II, 115
 Галогенов нахождение в природе I, 137
 — получение I, 137
 — применение I, 142
 — свойства физические I, 139
 — химические I, 139
 — степень окисления I, 135
 — строение атомов I, 135
 Гексахлоран II, 187
 Гелий I, 44
 Гематит II, 123
 Гербициды II, 230
 Германий I, 117; II, 74
 Гетинакс II, 215
 Гибридизация II, 55, 148
 Гидриды II, 98, 102
 Гидрирование II, 163
 Гидроксоний II, 8
 Гидролиз II, 17
 Гидролиз белков II, 270
 — жиров II, 240
 — крахмала II, 249
 — сахаров II, 248
 — солей II, 17
 — целлюлозы II, 251
 — эфиров сложных II, 239
 Гипс безводный II, 105
 — жженный (полуводный) II, 105
 — природный II, 105
 Гликоген II, 249
 Глина II, 111
 Глицерина получение II, 209
 — применение II, 211
 — свойства физические II, 210
 — химические II, 210
 Глицин II, 267
 Глюкозы нахождение в природе II, 245
 — получение II, 245
 — применение II, 245
 — свойства физические II, 245
 — химические II, 245
 — строение молекулы II, 244
 Гомологи II, 148
 Горение I, 45
 Графит II, 56
 Группа карбоксильная II, 224
 — функциональная аминокислот II, 259
 — алдегидов II, 217
 — карбоновых кислот II, 224
 — спиртов II, 202
 Гудрон II, 193

 Дальтон Д. I, 13
 Данилевский А. Я. II, 267
 Дейтерий I, 110
 Декан II, 148
 Декстрины II, 249
 Десорбция II, 57
 Дивинил II, 170
 Диметилламин II, 256
 Динитроцеллюлоза II, 251
 Дисахариды II, 244
 Диссоциация воды II, 11
 — кислот II, 9
 — оснований II, 9
 — солей II, 9

- электролитическая II, 4
- Дистилляция I, 10
- Доломит II, 101
- Донор II, 9
- Диэлектрический II, 94
- Железняк хромистый II, 118
- Железо II, 122
- Железа нахождение в природе II, 123
 - получение II, 123
 - применение II, 123
 - свойства физические II, 123
 - химические II, 123
 - строение атома II, 122
- Железобетон II, 73
- Жесткость воды II, 106
 - карбонатная II, 106
 - некарбонатная II, 106
 - общая II, 106
- Жиров применение II, 241
 - образование в живых организмах II, 240
 - свойства физические II, 240
 - химические II, 241
 - состав II, 239
- Закон Авогадро I, 97
 - объемных отношений I, 99, 100
 - периодический I, 105, 107
 - сохранения массы I, 30
- Замедлители коррозии (ингибиторы) I, 164; II, 94
- Заряд электрона I, 108
 - ядра атома I, 108
- Зелинский Н. Д. II, 186
- Зинин Н. Н. II, 258
- Известняк II, 103
- Известь гашеная I, 75; II, 104
 - жженая I, 83; II, 104
 - хлорная II, 105
- Изобутан II, 145
- Изомерия геометрическая (пространственная) II, 161
 - положения двойной связи II, 161
 - углеродного скелета II, 150
- Изомеры II, 145
- Изопрен II, 172
- Изотопы I, 109
- Ингибиторы I, 164; II, 94
- Индий II, 115
- Индикаторы I, 72, 73
- Инулин II, 270
- Иод I, 136, 143
- Иодоформ II, 154
- Ион bipolarный II, 260
- Ионы гидратированные II, 8
 - отрицательные II, 5
 - положительные II, 5
- Каблуков И. А. II, 6
- Калий II, 97
 - Калия манганат I, 39
 - нахождение в природе II, 97
 - перманганат I, 39
 - получение II, 97
 - применение II, 98
 - свойства физические II, 97
 - химические II, 98
 - строение атома II, 97
 - удобрения II, 47
 - Кальций II, 101
 - Кальция нахождение в природе II, 103
 - карбид II, 58, 178
 - получение II, 103
 - применение II, 104
 - свойства физические II, 103
 - химические II, 103
 - соединения II, 104
 - строение атома II, 101
 - Каолинит II, 66, 70
 - Капролактан II, 261
 - Каприон II, 261
 - Карбоксильная группа II, 224
 - Карболит II, 215
 - Карбонаты I, 88; II, 63
 - Карборунд II, 66
 - Карналлит II, 101
 - Катализаторы I, 40, 164
 - Катионы II, 5
 - Катод II, 5
 - Каучук бутадиеновый II, 175
 - изопреновый II, 172
 - хлоропреновый II, 175
 - природный II, 172
 - Каучука вулканизация II, 174
 - нахождение в природе II, 172
 - получение II, 173
 - свойства физические II, 174
 - химические II, 174
 - строение молекулы II, 172
 - Кварц II, 67
 - Керамика II, 71
 - Керосин II, 193
 - Кислот диссоциация II, 9
 - классификация I, 76
 - карбоновых гетерическая связь с другими соединениями II, 233
 - классификация II, 224
 - нахождение в природе II, 226
 - номенклатура II, 225
 - определение II, 224
 - получение II, 226
 - применение II, 229
 - свойства II, 228
 - строение молекулы II, 225
 - названия I, 76
 - определение I, 76
 - получение I, 77
 - свойства физические I, 79

- химические I, 79
Формулы I, 76
Кислота азотистая I, 77
бензойная II, 188
глюконовая II, 246
Кислота карболовая II, 214
кремниевая I, 77; II, 69
линолевая II, 231
линоленовая II, 240
мстакриловая II, 231
мстановая II, 226
метафосфорная I, 59; II, 41
молочная II, 246
мопохлоруксусная II, 229
муравьиная II, 226
октадскановая II, 226
олсиновая II, 231
ортофосфорная I, 77; II, 41
пикриновая II, 245
плавиковая I, 88
пропановая II, 226
селенистая I, 172
селеновая I, 172
серная I, 77, 160
соляная I, 77, 145
стеариновая I, 226
угольная I, 77; II, 62
уксусная II, 226
щавелевая II, 141
этановая II, 226
Кислоты азотной получение II, 31
— применение II, 35
— свойства II, 33
— соли II, 35
— строение молекулы II, 30
неорганические I, 75
органические (карбоновые) II, 224
серной моногидрат II, 7
— получение I, 160, 167
— применение I, 160
— производство I, 167
— свойства физические I, 160
— химические I, 160
— строение молекулы I, 160
— формула I, 160
— соляной получение I, 145
— применение I, 146
— свойства I, 145
— соли I, 90, 145
— уксусной получение II, 226
— применение II, 230
Кистяковский В. А. II, 6
Кобальт II, 43, 127
Кокс II, 196
Коллоиды II, 253
Кольбе Г. II, 141
Колчедан железный I, 167
Конвертор II, 133
Корунд II, 111
Крахмала нахождение в природе II, 248
— получение II, 249
— применение II, 249
— свойства физические II, 249
химические II, 249
Крекинг II, 194
Крекинг каталитический II, 195
— термический II, 195
Кремний II, 66
Криолит II, 137
Криптон I, 44
Кристаллизация I, 9
Кристаллогидраты II, 8
Ксенон I, 44
Ксилолы II, 185
Лавсан II, 186, 283
Лавуазье А. I, 30, 44
Лакмус I, 73
Лантан I, 117
Лебедев С. В. II, 171
Лед «сухой» II, 61
Лигронн II, 193
Лимонит II, 123
Литий II, 97
Ломоносов М. В. I, 13, 28, 30
α-Лучи I, 109
β-Лучи I, 109
γ-Лучи I, 109
Магнесит II, 123
Магний II, 101
Мазут II, 193
Макромолекула II, 167
Малькоза II, 249
Марганца оксид (IV) I, 39, 137
Марковников В. В. II, 157, 165
Масла (жиры) растительные II, 240
— соляные II, 193
Масса атомная I, 17
— молекулярная I, 22
Медь (II) гидроксид I, 71
— глицерат II, 210
— оксиды I, 35; II, 221
— сульфат I, 7
Мел II, 103
Менделеев Д. И. I, 120
Металлов коррозия II, 91
— связь II, 81
— электрохимический ряд II, 89
Металлы II, 80
— легкие II, 87
— тяжелые II, 87
— цветные II, 127
— черные II, 127
— щелочные II, 97
— щелочноземельные II, 108
Метан II, 56, 147
Метаналь II, 219
Метанол II, 201

Метилламин II, 256
 Метилбензол II, 187
 2-Метил-1,3-бутандиен II, 171
 Метиловый оранжевый I, 73
 2-Метилпропональ II, 220
 2-Метилпропен II, 161
 Метилрадикал II, 148
 Метилформат II, 238
 Метилхлорид (моноклорметан) II, 152
 Метилэтиламин II, 256
 Механизм донорно-акцепторный II, 8
 Микроэлементы II, 43
 Мирабилит II, 98
 Молекулы I, 13
 — неполярные I, 127
 — полярные I, 127
 Молоко известковое II, 105
 Моль I, 95
 Мономеры II, 167
 Моносахариды II, 244
 Мочевина II, 141
 Мощные средства II, 232
 Мрамор II, 103
 Мыло II, 232
 Мыло жидкое II, 232
 — твердое II, 232
 Мышьяк II, 22, 44

Наполнители II, 175
 Натрий II, 97
 Натрия ацетат II, 151
 — нахождение в природе II, 97
 — получение II, 97
 — применение II, 98
 — свойства физические II, 97
 — — химические II, 98
 — соединения II, 99
 — стеарат II, 232
 — строение иона II, 5
 — атома II, 5, 97
 — фенолят II, 214
 — этилат II, 206
 Нафталин II, 157
 Нейтроны I, 109
 Неметаллы I, 17
 Неон I, 44
 Несмесинов А. Н. II, 271
 Нефелин II, 111
 Нефть нахождение в природе II, 192
 — перегонка II, 193
 — свойства II, 192
 — состав II, 192
 Никель II, 128
 Нитраты I, 88, II, 35
 Нитриды II, 24
 Нитрилы II, 37
 Нитробензол II, 187
 Нитроглицерин II, 210
 Нитрон II, 262
 Нитросоединения II, 256

Нонал II, 148
 Нонилрадикал II, 148
 Облака электронные I, 113
 Облаков электронных гибридизация II, 55
 Объем молярный I, 98
 Озон I, 151
 Озонатор I, 152
 Окалина железная I, 41
 Окисление I, 41, 132
 — альдегидов II, 221
 — гомологов бензола II, 188
 — медленное I, 46
 — спиртов II, 206
 — углеродородов ацетиловых II, 180
 — — этиленовых II, 165
 Окислитель I, 133
 Оксидов классификация I, 81
 — названия I, 81
 — определение I, 81
 — получение I, 81
 — применение I, 82
 — свойства физические I, 82
 — — химические I, 82
 — формулы I, 81
 Оксиды I, 81
 — амфотерные I, 84
 — кислотные I, 81
 — основные I, 81
 Октан II, 148
 Октилрадикал II, 148
 Олеум I, 170
 Олово II, 74
 Орбиталь I, 113
 Ортоклаз II, 70
 Оснований диссоциация II, 9
 — классификация I, 70
 — названия I, 70
 — определение I, 69
 — получение I, 71
 — применение I, 75
 — свойства физические I, 71
 — — химические I, 72
 — формулы I, 70
 Основания I, 69
 — амфотерные I, 84

Пара электрошлак I, 125
 Парафины II, 147
 Пентан II, 148
 Перегонка (дистилляция) I, 10
 Периоды большие I, 107
 — малые I, 107
 Печь доменная II, 128
 — маргеновская II, 134
 Пирит I, 153, 167
 Пироксилит II, 253
 Пиролиз древесины II, 56

- каменного угля II, 196
- нефти (ароматизация) II, 196
- Пластмассы II, 215
- термopластические II, 168
- фенолформальдегидные II, 222
- Подуровни электронов I, 115
- Поливинилхлорид II, 180
- Полимеризация II, 166
- Полимеры II, 167
- Полиметилметакрилат II, 238
- Полипептиды II, 261
- Полипропилен II, 167
- Полисахариды II, 244
- Политетрафторэтилен II, 169
- Полиэтилен II, 166
- Поташ II, 71
- Постоянство состава вещества I, 19
- Правило Марковникова II, 165
- Принцип Ле-Шателье I, 166
- Принципы химических производств I, 167
- Проводимость электрическая II, 3
- Промышленность коксохимическая II, 196
- силикатная II, 70
- Пропана строение молекулы II, 149
- 1-Пропанол II, 203
- 2-Пропанол II, 203
- 1,2,3-Пропантриол II, 209
- Пропен II, 161
- Пропилен II, 162
- Пропин II, 178
- Протий I, 110
- Протоны I, 109
- Процесс бессемеровский II, 133
- доменный II, 128
- мартеновский II, 134
- отдачи электронов I, 133
- превращение элементов I, 109
- присоединения электронов I, 133
- Пруст Ж. I, 21

- Равновесие химическое I, 165
- Радий I, 108
- Радикалы свободные II, 165
- Радиоактивность I, 109
- Радон I, 109
- Растворимость I, 63
- газов I, 64
- жидкостей I, 64
- твердых веществ I, 63
- Растворы концентрированные I, 65
- насыщенные I, 63
- ненасыщенные I, 63
- разбавленные I, 65
- твердые II, 91
- Реактив Швейцера II, 251
- Реакции гидратации II, 163
- гидрирования II, 163
- гидролиза II, 17

- дегидратации II, 171
- дегидрирования II, 171
- замещения I, 33
- ионные II, 13
- нейтрализации I, 73
- необратимые I, 164
- обмена I, 78
- обратимые I, 164
- окисления I, 41, 132
- окислительно-восстановительные I, 53, 132
- Реакции полимеризации II, 166
- присоединения I, 33
- разложения I, 33
- соединения I, 33
- химические I, 11
- цепные II, 153
- экзотермические I, 100
- эндотермические I, 100
- этерификации II, 238
- ядерные I, 109
- Реакций тепловой эффект I, 100
- химических скорость I, 162
- — уравнения I, 31
- Реакция биуретовая II, 271
- Вюрца II, 151
- Зинниа II, 256
- ксантопротеиновая II, 271
- Кучерова II, 179
- Резина II, 175
- Решетки атомные I, 129
- ионные I, 129
- кристаллические I, 128
- металлические II, 81
- молекулярные I, 130
- Руды железные II, 123
- Ряд гомологический II, 148
- Ряды гомологические ацетилена II, 178
- — метана II, 148
- — этилена II, 159

- Сахар тростниковый II, 247
- Сахароза II, 246
- Сахаридов нахождение в природе II, 247
- получение II, 247
- свойства физические II, 248
- химические II, 248
- строение молекулы II, 246
- Связь водородная II, 205
- генетическая между классами органических соединений II, 278
- двойная II, 159
- ионная I, 124
- ковалентная I, 125
- неполярная I, 127
- полярная I, 127
- металлическая II, 81
- пептидная II, 261
- а-Связь I, 127; II, 160

- σ-Связь I, 126; II, 160
- Связь тройная I, 127; II, 159
 - химическая I, 124
- Селен I, 170
- Селеноводород I, 171
- Селитры II, 36
- Семенов Н. Н. II, 153
- Сера I, 150
 - кристаллическая I, 154
 - пластическая I, 154
- Серы нахождение в природе I, 153
- Серы получение I, 153
 - применение I, 155
 - свойства физические I, 153
 - — химические I, 154
 - степень окисления I, 151
 - строение атома I, 150
- Сероводород I, 155
- Сероводорода нахождение в природе I, 156
 - получение I, 157
 - применение I, 157
 - свойства физические I, 157
 - — химические I, 157
 - строение молекулы I, 155
- Сероуглерод I, 153
- Серы оксид (IV) I, 158
 - оксид (IV) получение I, 158
 - — применение I, 159
 - — свойства химические I, 159
 - — — физические I, 159
 - — строение молекулы I, 158
 - оксид (VI) I, 159
 - оксид (VI) получение I, 159
 - — применение I, 160
 - — свойства физические I, 160
 - — — химические I, 160
 - — строение молекулы I, 159
- Сидерит II, 123
- Силая II, 55
- Силикаты II, 69
- Сильвинит II, 98
- Синтез I, 57
- Система периодическая I, 115
- Скандий I, 112
- Смеси неоднородные I, 7
 - однородные I, 7
- Смола каменноугольная II, 197
 - термoplastичная II, 168
 - фенолформальдегидная II, 222
- Сода кальцинированная II, 63
 - кристаллическая II, 63
 - питьевая II, 63
- Соединения высокомолекулярные II, 167
 - перемешного состава I, 20
 - циклические II, 156, 182
- Соли I, 86
 - двойные I, 86
- Солей классификация I, 86
 - названия I, 88
 - определение I, 86
 - получение I, 88
 - применение I, 90
 - свойства физические I, 86
 - — химические I, 89
 - формулы химические I, 86
- Соль глауберова (мирабилит) II, 98
 - поваренная I, 7; II, 98
- Спин электрона I, 113
- Спирт гидролизный II, 204
- Спирт изопентилловый II, 208
 - метиловый II, 205
 - пропиловый вторичный II, 203
 - — первичный II, 203
- Спиртов генетическая связь II, 203
 - изомерия II, 203
 - номенклатура II, 203
 - определение II, 202
 - применение II, 207
 - получение II, 203
 - свойства физические II, 205
 - — химические II, 204
 - строение молекул II, 200
- Сплавы II, 91
- Сталь легированная II, 127
 - пержающая II, 119
 - хромоникелевая II, 127
- Стали способы получения II, 132
- Стекла производство II, 71
- Стекло II, 71
 - жидкое II, 69
 - кварцевое II, 71
 - растворимое II, 72
 - рубиновое II, 72
 - химическое II, 71
 - хрустальное II, 71
 - цветное II, 72
- Стекловолокно II, 73
- Стеклопласты II, 73
- Степень диссоциации II, 10
 - полимеризации II, 167
 - окисления I, 133
- Строиний II, 108
- Сульфаты I, 88, 161
- Сульфиды I, 21, 157
- Сульфиты I, 88
- Суперфосфат двойной II, 47
 - простой II, 47
- Сурьма II, 22, 44
- Суспензии I, 62
- Сырья обогащение I, 167
- Таллий II, 115
- Твердость металлов II, 87
- Текстолит II, 215
- Теллур I, 172
- Теория атомно-молекулярная I, 27
 - гидратная Менделеева I, 121; II, 7
 - строения Бутлерова II, 143

— флогистония I, 30
— электролитической диссоциации II, 3

Теплопроводность I, 6, II, 86

Термопластичность II, 168

Тетрабромэтан II, 179

Тетрахлорметан II, 152

Тетрахлорид углерода II, 152

Тетрафтор II, 169

Титан II, 127, 128

Толуол II, 186

Топливо I, 46

— газообразное I, 47

— дизельное II, 193

— жидкое I, 46

— твердое I, 46

Торф I, 46

триа-Форма II, 162

Триacetат целлюлозы II, 252

Трибромфенол II, 214

Триметиламин II, 256

Тринитротолуол II, 187

Тринитроцеллюлоза II, 251

Тритий I, 110

Трихлорметан II, 152

Углеводородов ароматизация II, 196

— ароматических генетическая связь с другими классами органических соединений II, 189

— — изомерия II, 185

— — номенклатура II, 185

— — получение II, 185

— — применение II, 188

— — свойства II, 186

— ацетиленовых номенклатура II, 178

— галогенопроизводные II, 152

— дегидрирование II, 154

— диеновых названия II, 171

— — получение II, 171

— — применение II, 172

— — свойства физические II, 171

— — химические II, 171

— непредельных классификация II, 159

— — номенклатура II, 159

— предельных номенклатура II, 150

— — получение II, 151

— — применение II, 154

— — радикалы II, 148

— — свойства II, 152

— — строение молекулы II, 147

Углеводороды II, 147

— ароматические II, 182

— ацетиленовые II, 176

— диеновые II, 170

— непредельные II, 158

— предельные II, 147

— циклические II, 156

— этиленовые II, 159

Углеводы II, 243

Углерод II, 55

Углерода аллотропия II, 55

— круговорот в природе II, 65

— нахождение в природе II, 56

— оксид (IV) II, 60

— оксид (IV) применение II, 61

— — свойства физические II, 61

— — химические II, 61

— соединения с водородом II, 56, 147

Углерода степень окисления II, 55

— строение атома II, 54

— третичный атом II, 203

Уголь II, 56

— активированный II, 58

— древесный II, 57

— каменный II, 56

Удобрения азотные II, 46

— калийные II, 47

— комплексные II, 47

— минеральные II, 46

— фосфорные II, 47

Уксус II, 230

Ультрамикроскоп I, 62

Уравнения ионные II, 13

— молекулярные II, 13

— окислительно-восстановительные I, 132; II, 14

— термодинамические I, 100

Уровни электронов I, 111

— энергетические I, 111

Фарфор II, 71

Фаянс II, 71

Фенол II, 212

Фенола генетическая связь II, 212

— получение II, 213

— применение II, 215

— свойства физические II, 214

— — химические II, 214

— — строение молекулы II, 212

Фенолфталеин I, 73

Фенолы II, 212

Феноляты II, 214

Фенопласты II, 222

Фидитрование I, 8

Фишер Э. II, 267

Флотация I, 153

Флюсы II, 130

Формалин II, 222

Формальдегид II, 218

Формальдегида получение II, 220

— применение II, 222

— свойства физические II, 221

— — химические II, 221

— строение молекулы II, 218

— электронная формула II, 219

Формулы молекулярные (истинные) I, 176, 177

- простейшие I, 176
- структурные I, 56
- химические I, 22
- электронные I, 126
- Фосфин II, 44
- Фосфор II, 38
 - белый II, 40
 - красный II, 40
- Фосфора аллотропия II, 40
 - нахождение в природе II, 39
 - оксид (V) II, 41
 - применение II, 40
- Фосфора свойства физические II, 40
 - химические II, 40
 - строение атома II, 22
- Фосфориты II, 39
- Фосфороводород II, 44
- Франций II, 97
- Фтор I, 135, 137, 143
- Фториды I, 88
- Фтороводород I, 140

- Хлорбензол II, 212
- Хлориды I, 88, 147; II, 98
- Хлорин II, 263
- Хлоринил II, 179
- Хлорэтил (этилхлорид) II, 164
- Хлороводород I, 143
- Хлоропрен II, 172
- Хлорофилл II, 245
- Хлороформ II, 154
- Хром II, 118
- Хрома нахождение в природе II, 118
 - получение II, 118
 - применение II, 118, 119
 - свойства физические II, 118
 - химические II, 118
 - соединения II, 119
 - строение атома II, 118
- Хромирование II, 119
- Хромиты II, 120
- Хрусталль горный II, 68

- Цезий II, 98
- Целлюлозы гидролиз II, 251
 - диацетат II, 251
 - нахождение в природе II, 250
 - получение II, 250
 - применение II, 252
 - свойства физические II, 251
 - химические II, 251
 - строение молекулы II, 250
- Цемент II, 73
- Циклобутан II, 156
- Циклогексан II, 156
- Циклопарафинов генетическая связь II, 158
 - нахождение в природе II, 157
 - получение II, 157

- применение II, 158
- свойства физические II, 157
- химические II, 157
- Циклопентан II, 156
- Циклопропан II, 156
- Цинк I, 51, 112
- Цинка гидроксид I, 84, 85
 - оксид I, 84, 85
- цин-Форма II, 162

- Частицы элементарные I, 109
- Число квантовое I, 111
- Чугун II, 127, 128
- Чугуна переработка II, 132
 - производство II, 128

Шлак II, 130

Щелочи I, 60, 70

- Эбонит II, 176
- Эвдиометр I, 57
- Электроды II, 3
- Электролиз водных растворов II, 84
 - расплавы II, 84
- Электролиза определение II, 84
 - применение II, 86
 - сущность II, 83
- Электролиты II, 3
 - сильные II, 10
 - слабые II, 10
- Электроны I, 108
 - валентные I, 112
 - спаренные I, 115, 131
- Элементов классификация I, 17, 103
 - названия I, 18
 - подгруппы главные I, 116
 - побочные I, 116
 - распространенность I, 38
 - электроотрицательность I, 123
- Элементы радиоактивные I, 109
- Эмануэль М. II, 227
- Эмульсии I, 62
- Энант II, 262
- Энгельс Ф. II, 141
- Энергия активации I, 164
 - ионизации II, 90
- Этан II, 144, 148
- Этана дегидрирование II, 154
 - получение II, 151
 - строение молекулы II, 144
- Этаналь II, 220
- 1,2-Этандиол II, 209
- Этандиола получение II, 209
 - применение II, 211
 - свойства физические II, 210
 - химические II, 210
- Этанол II, 203

3ren 11, 162

Этюдент II, 238

Этапы получения II, 162

применение II, 166

свойства физические II, 163

ХИМИЧЕСКИЕ И, 163

строение молекулы II, 159

Этиленгликоль II, 209

Этиленоксид II. 166

Этилхлорид II. 164

Эфир диметилловый II. 201

ДИСТАНЦИОННЫЙ II, 206

Эфиры сложных генетическая связь
II 239

— нахождение в природе II 238

— Номенклатура II. 237

получение II. 238

свойства физические II. 238

ХИМИЧЕСКИЕ ИЛ. 239

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ II 237

Ядра деления I, 109

801 1 дряд

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

9 класс

Глава X. Теория электролитической диссоциации

§ 1. Электролиты и неэлектролиты. Механизм растворения веществ в воде. Электролитическая диссоциация	3
§ 2. Тепловые явления при растворении. Гидратация ионов	6
§ 3. Диссоциация кислот, щелочей и солей	9
§ 4. Степень диссоциации. Слабые и сильные электролиты	10
§ 5. Свойства ионов	12
§ 6. Реакции ионного обмена и условия их протекания	13
§ 7. Окислительно-восстановительные реакции	14
§ 8. Гидролиз солей	17
Лабораторные опыты	20
Практическая работа 1	21

Глава XI. Подгруппа азота

§ 1. Положение элементов подгруппы азота в периодической системе, строение их атомов	21
§ 2. Азот. Физические и химические свойства азота	22
§ 3. Аммиак	24
§ 4. Соли аммония	29
§ 5. Азотная кислота	30
§ 6. Соли азотной кислоты	35
§ 7. Круговорот азота в природе	37
§ 8. Фосфор	38
§ 9. Оксид фосфора (V)	41
§ 10. Ортофосфорная кислота. Ортофосфаты	41
§ 11. Краткая характеристика элементов подгруппы азота	43
§ 12. Минеральные удобрения	43
Лабораторные опыты	50
Практическая работа 2	54
Практическая работа 3	54

Глава XII. Подгруппа углерода

§ 1. Положение углерода и кремния в периодической системе, строение их атомов	54
§ 2. Углерод и его свойства	55
§ 3. Оксид углерода (II)	59
§ 4. Оксид углерода (IV)	60

§ 5. Угльная кислота	62
§ 6. Соли угльной кислоты	63
§ 7. Крутооборот углерода в природе	65
§ 8. Кремний и его свойства	66
§ 9. Оксид кремния (IV)	67
§ 10. Кремниевая кислота	69
§ 11. Соли кремниевой кислоты	69
§ 12. Силикатная промышленность	70
§ 13. Краткая характеристика элементов IV группы	74
§ 14. Сравнение свойств родородных соединений неметаллов разных подгрупп	74
Лабораторные опыты	78

10 класс

Глава XIII. Общие свойства металлов

§ 1. Положение металлов в периодической системе и особенности строения атомов	80
§ 2. Нахождение металлов в природе и общие способы их получения	81
§ 3. Электролиз	83
§ 4. Физические свойства металлов	86
§ 5. Характерные химические свойства металлов	87
§ 6. Сплавы	91
§ 7. Коррозия металлов и ее предупреждение	91
Лабораторные опыты	96

Глава XIV. Щелочные металлы

§ 1. Положение щелочных металлов в периодической системе и строение их атомов	97
§ 2. Нахождение щелочных металлов в природе, их получение, свойства и применение	97
§ 3. Важнейшие соединения щелочных металлов, получаемые в промышленности	99
Лабораторные опыты	101

Глава XV. Магний и кальций

§ 1. Положение магния и кальция в периодической системе и строение их атомов	101
§ 2. Магний и его соединения	101
§ 3. Кальций в природе, его получение, свойства и применение	103
§ 4. Важнейшие соединения кальция, получаемые в промышленности	104
§ 5. Жесткость воды и способы ее устранения	106
§ 6. Характеристика элементов главной подгруппы II группы	107
Лабораторные опыты	110

Глава XVI. Алюминий

§ 1. Положение алюминия в периодической системе и строение его атома	111
§ 2. Нахождение алюминия в природе, его получение и свойства	111
§ 3. Важнейшие соединения алюминия	113
§ 4. Краткая характеристика элементов главной подгруппы III группы	114
Лабораторные опыты	116

Глава XVII. Металлы побочных подгрупп периодической системы химических элементов. Хром

§ 1. Особенности строения атомов металлов побочных подгрупп	117
§ 2. Важнейшие соединения хрома и зависимость их свойств от степени окисления	119
§ 3. Краткая характеристика элементов побочной подгруппы VI группы	121
Лабораторные опыты	122

Глава XVIII. Железо

§ 1. Положение железа в периодической системе и строение его атома	122
§ 2. Нахождение железа в природе, его получение и свойства	123
§ 3. Соединения железа	124
Лабораторные опыты	126
Практическая работа 1	126

Глава XIX. Металлургия

§ 1. Металлы в современной технике. Понятие о металлургии	127
§ 2. Основные способы промышленного получения металлов	128
§ 3. Производство чугуна	128
§ 4. Производство стали	132
§ 5. Перспективы получения железа из руд методом прямого восстановления	135
§ 6. Производство алюминия	137
§ 7. Развитие металлургической промышленности в СССР	139
Практическая работа 2	140

Органическая химия

Введение	141
----------	-----

Глава I. Теория химического строения органических соединений

§ 1. Возникновение теории химического строения органических веществ	143
§ 2. Основные положения теории химического строения органических веществ	144
§ 3. Значение теории строения органических веществ А. М. Бутлерова	146
§ 4. Электронная природа химических связей в органических соединениях	146

Глава II. Предельные углеводороды (алканы или парафины)

Глава III. Циклопарафины (циклоалканы)

Глава IV. Непредельные углеводороды

§ 1. Этилен. Гомологи этилена	155
§ 2. Понятие о высокомолекулярных соединениях	167
Лабораторные работы	170
Практическая работа 3	170
§ 3. Диеновые углеводороды (алкадиены)	170
§ 4. Каучуки	172
Лабораторные опыты	176
§ 5. Ацетилен и его гомологи	176
Лабораторные опыты	182

Глава V. Ароматические углеводороды (арены)	182
Глава VI. Природные источники углеводов	
§ 1. Природный газ	190
§ 2. Попутные нефтяные газы	192
§ 3. Нефть	192
§ 4. Коксохимическое производство	196
	II класс
Глава VII. Спирты	
§ 1. Одноатомные предельные спирты	200
§ 2. Многоатомные спирты	209
Глава VIII. Фенолы	212
Фенол	213
Лабораторные опыты	216
Глава IX. Альдегиды	217
Лабораторные опыты	223
Глава X. Карбоновые кислоты	
§ 1. Одноосновные предельные карбоновые кислоты	224
§ 2. Краткие сведения о неспределенных карбоновых кислотах	231
Лабораторные опыты	235
Практическая работа 1	236
Практическая работа 2	236
Глава XI. Сложные эфиры. Жиры	
§ 1. Сложные эфиры	237
§ 2. Жиры	239
Лабораторные опыты	243
Глава XII. Углеводы	
§ 1. Глюкоза	243
§ 2. Сахароза	246
§ 3. Крахмал	248
§ 4. Целлюлоза	250
Лабораторные опыты	254
Практическая работа 3	256
Глава XIII. Амины. Аминокислоты. Белки	
§ 1. Амины	256
§ 2. Аминокислоты	259
Лабораторные опыты	266
§ 3. Белки	266
Лабораторные опыты	271
Практическая работа 4	272
Практическая работа 5	272
Практические работы 6 и 7	272
Приложение	
Растворимость солей, кислот и оснований в воде	273

Плотности растворов некоторых щелочей .	273
Полезные ископаемые в СССР .	274
Плотности растворов некоторых кислот .	276
Относительные молекулярные массы (округленные) неорганических соединений .	277
Распознавание пластмасс .	278
Распознавание волокон .	280
Генетическая связь между важнейшими классами органических соединений .	284
Примерные вопросы, упражнения и задачи для подготовки к зачетам .	285
Ответы на задачи .	287
Указатель .	289

Гунтис Екабович Рудзитис
Фриц Генрихович Фельдман

Х И М И Я

Учебное пособие для 7—11 классов
вечерней (сменной) средней
общеобразовательной школы

В 2-х частях

Часть II

Зав. редакцией *Т. В. Крюкова*
Редактор *Л. И. Соколова*
Художники *М. С. Балидин, П. Т. Грицук,*
Г. Я. Демина
Художественный редактор *Л. Г. Бакушева*
Технические редакторы *Г. Е. Петровская,*
С. С. Якушкина
Корректоры *О. С. Захирова, К. А. Иванова*

ИБ № 8488

Слито в набор 28.05.84. Подписано к печати 21.02.85. Формат 60х90^{1/16}. Бум. офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,0+0,28 форз.+0,28 вкл. Усл. кр. отт. 41,31. Уч. изд. л. 20,23+0,34 форз.+0,29 вкл. Тираж 730 000 экз. Заказ № 993. Цена без припрессовки пленки к переплету 58 коп. Цена с припрессовкой пленки к переплету 65 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 125946, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с диапозитивов Ярославского полиграфкомбината Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97, на Смоленском полиграфкомбинате Росгосполиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 214020, г. Смоленск, ул. Смольянинова, 1.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

