

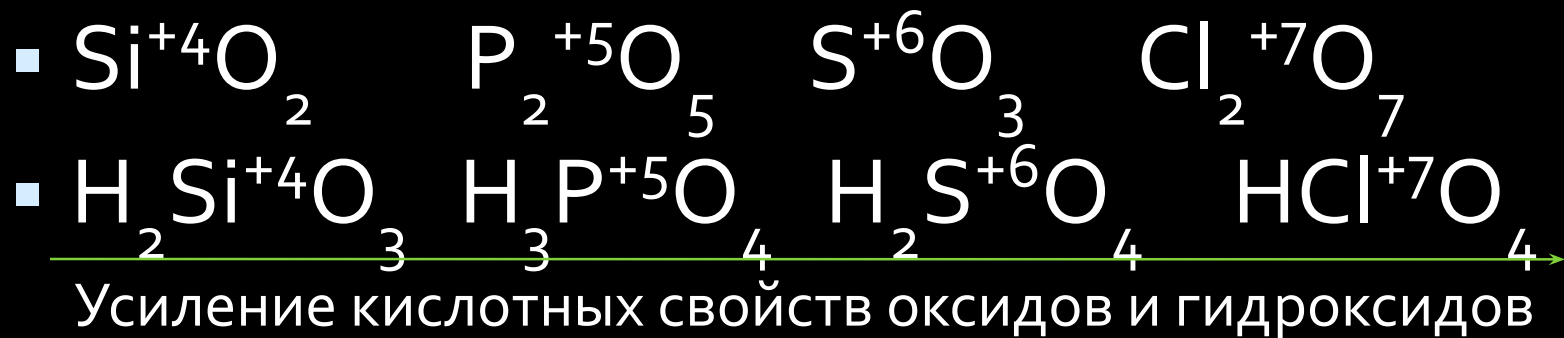
Назаров Б.К. представляет

ГИДРОКСИДЫ НЕМЕТАЛЛОВ


Гидроксиды неметаллов

- При растворении в воде кислотных оксидов образуются гидроксиды, которые являются кислородсодержащими кислотами. Кислоты и кислотные оксиды в результате химических реакций образуют соли, в которых неметалл сохраняет присущую ему степень окисления.
- Оксиды и соответствующие им гидроксиды — кислоты, в которых неметалл проявляет степень окисления, равную номеру группы (т. е. высшее ее значение), так и называют *высшими*.

- В пределах одного периода с ростом номера группы происходит усиление кислотных свойств оксидов и соответствующих им гидроксидов:



Кислородсодержащие кислоты хлора

- Хлор образует четыре кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую HClO , хлористую HClO_2 , хлорноватую HClO_3 и хлорную HClO_4 .
- Сила кислородных хлорсодержащих кислот увеличивается в ряду:
- HClO HClO_2 HClO_3 HClO_4

- поскольку растет значение степени окисления кислотообразователя — хлора.

- Каждой из этих одноосновных кислот соответствует ряд солей: HClO — гипохлориты, HClO_2 — хлориты, HClO_3 — хлораты, HClO_4 — перхлораты². Наибольшее практическое значение³ имеют растворы гипохлоритов калия и натрия (жавелевая вода), гипохлорит кальция (хлорная, или белильная, известь), хлорат калия (бертолетова соль). Последняя широко используется при изготовлении спичек, фейерверков, бенгальских огней, а в лаборатории — для получения кислорода и хлора. При нагревании до температуры 400°C без катализатора из хлоратов образуются перхлораты:
 - $4 \text{KClO}_3 = 3 \text{KClO}_4 + \text{KCl}$
 - Аналогично при нагревании гипохлорита без катализатора образуется хлорат:
 - $3 \text{KClO} = \text{KClO}_3 + 2 \text{KCl}$

Кислородсодержащие кислоты серы

- Среди всех кислородсодержащих кислот серы наиболее известны две: сернистая H_2SO_3 и серная H_2SO_4 .
- Сернистая кислота. Существует только в растворах, так как легко разлагается на воду и сернистый газ. Как двухосновная сернистая кислота образует два ряда солей: средние — сульфиты и кислые — гидросульфиты. О значении этих солей уже упоминалось при рассмотрении соответствующего сернистой кислоте оксида — сернистого газа.

Получение серной кислоты.

- Серная кислота. *Получение серной кислоты.* Осуществляют в три стадии.
- Получение SO_2 . В качестве сырья применяют серный колчедан, серу или сероводород.
- Получение SO_3 . Этот процесс вам уже известен — окисление SO_2 кислородом проводят с помощью катализатора.
- Получение H_2SO_4 . В отличие от известной вам реакции, описываемой уравнением $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, процесс растворения оксида серы(VI) проводят не в воде, а в концентрированной серной кислоте, при этом получают раствор, называемый *олеумом*.

Химические процессы производства серной кислоты

- Химические процессы производства серной кислоты можно представить в виде следующей схемы:
- $$(S, FeS_2, H_2S) \xrightarrow{O_2} SO_2 \xrightarrow{O_2, H_2O} SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$
- Первую стадию* проводят в печи для обжига в кипящем слое, так как обжиг колчедана — процесс гетерогенный. Перед обжигом колчедан размалывают и подают в печь ленточными транспортерами. В обжиговой печи через измельченный колчедан пропускают сильную струю воздуха. Частицы колчедана оказываются во взвешенном состоянии, создавая иллюзию кипящей жидкости, что и дало название — *метод кипящего слоя*.

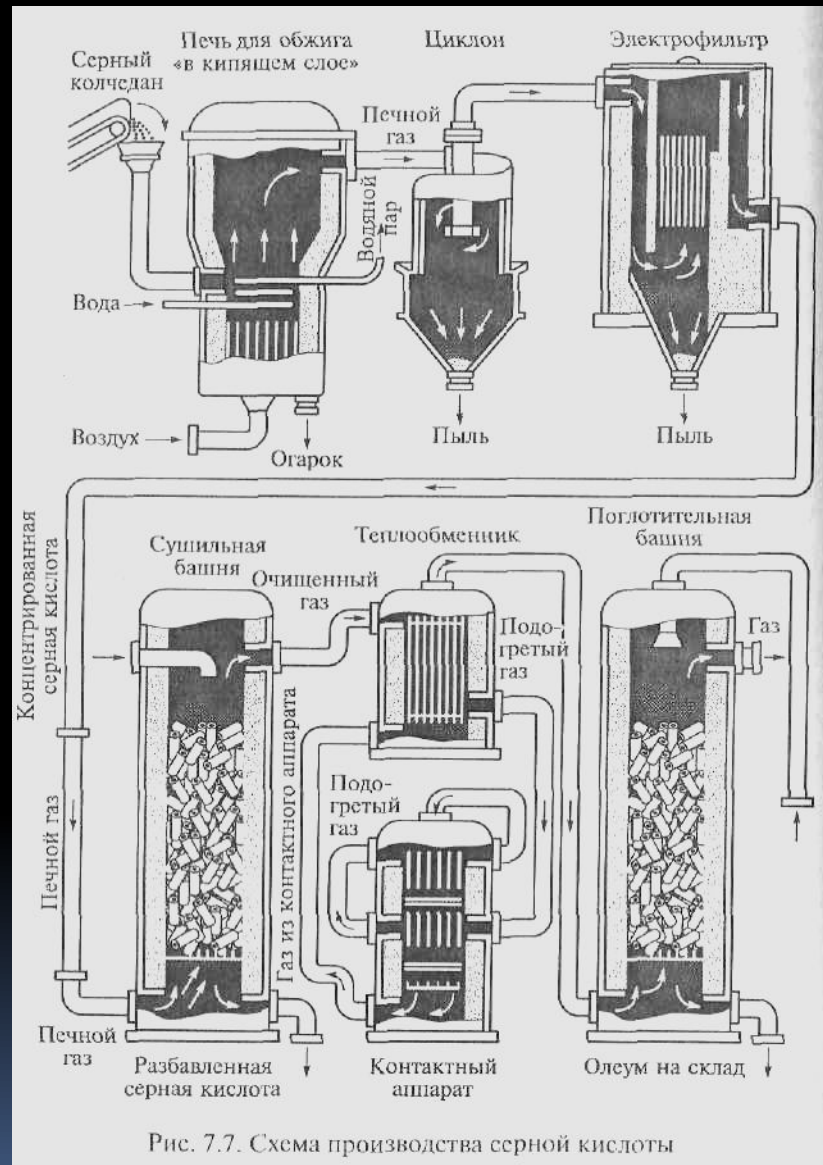


Рис. 7.7. Схема производства серной кислоты

- Полученный оксид серы(IV) направляют на очистку от крупной пыли в циклон, от мелкой пыли — в электрофильтр, затем осушают в сушильной башне, промывая его серной кислотой.
- После этого очищенный и осушенный газ подогревают в теплообменнике.
- *Вторую стадию* — получение SO_3 — проводят в контактном аппарате. В нем на специальных полочках-ре-щетках размещают слоями катализатор, созданный на основе оксида ванадия(V) V_2O_5 . Между слоями катализатора располагают трубки теплообменника, по которым подают обжиговый газ для подогрева. При этом одновременно решают проблему нагревания SO_2 и охлаждения до необходимой температуры SO_3 . Такой принцип — *принцип теплообмена* — широко применяют на химическом производстве. Выходящий из контактного аппарата газ направляют в трубки теплообменника для дальнейшего охлаждения и передачи теплоты очищенному и осушенному SO_2 .

- Для *третьей стадии* — поглощения SO_3 — воду не применяют, так как из-за выделяющейся теплоты вода превращается в пар, и серная кислота образуется в виде капелек тумана. Поэтому SO_3 в поглотительной башне растворяют в концентрированной серной кислоте.
- Поглощение SO_3 серной кислотой — процесс гетерогенный, и для создания большей поверхности соприкосновения поглотительную башню заполняют кольцами из огнеупорной керамики. Кислота, стекая сверху, омывает большое число колец (*принцип противотока*), создавая тем самым большую площадь соприкосновения с SO_3 . Полученный олеум направляют на склад готовой продукции.
- Производство серной кислоты создает немало экологических проблем. Выбросы и отходы сернокислотных заводов вызывают крайне негативное воздействие на окружающую среду: увеличение числа заболеваний дыхательной системы у человека и животных, гибель растительности и подавление ее роста, повышение коррозионного износа материалов, разрушение сооружений из известняка и мрамора, закисление почв и др. Поэтому основную массу серной кислоты получают не из серного колчедана, а из серы, а также как побочный продукт при получении цветных металлов.

Свойства серной кислоты.

- *Свойства серной кислоты.* Химически чистая серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. Обладает сильными гигроскопическими свойствами, поэтому применяется для осушения газов. Она хорошо растворяет оксид серы(VI) и, как вы уже знаете, этот раствор называют *олеумом*.
- Вы также знаете правило разбавления концентрированной серной кислоты: нельзя приливать воду к кислоте, а следует осторожно, тоненькой струйкой вливать кислоту в воду, непрерывно помешивая раствор.

Химические свойства серной кислоты

- в значительной степени зависят от ее концентрации.
- Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства кислот: взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с оксидами металлов (основными и амфотерными), с основаниями и солями.
- Поскольку серная кислота двухосновная, она образует два ряда солей: средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты).
- Реактивом на серную кислоту и сульфаты является хлорид бария: сульфат-ионы SO_4^{2-} с ионами Ba^{2+} образуют белый нерастворимый сульфат бария:
- $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$

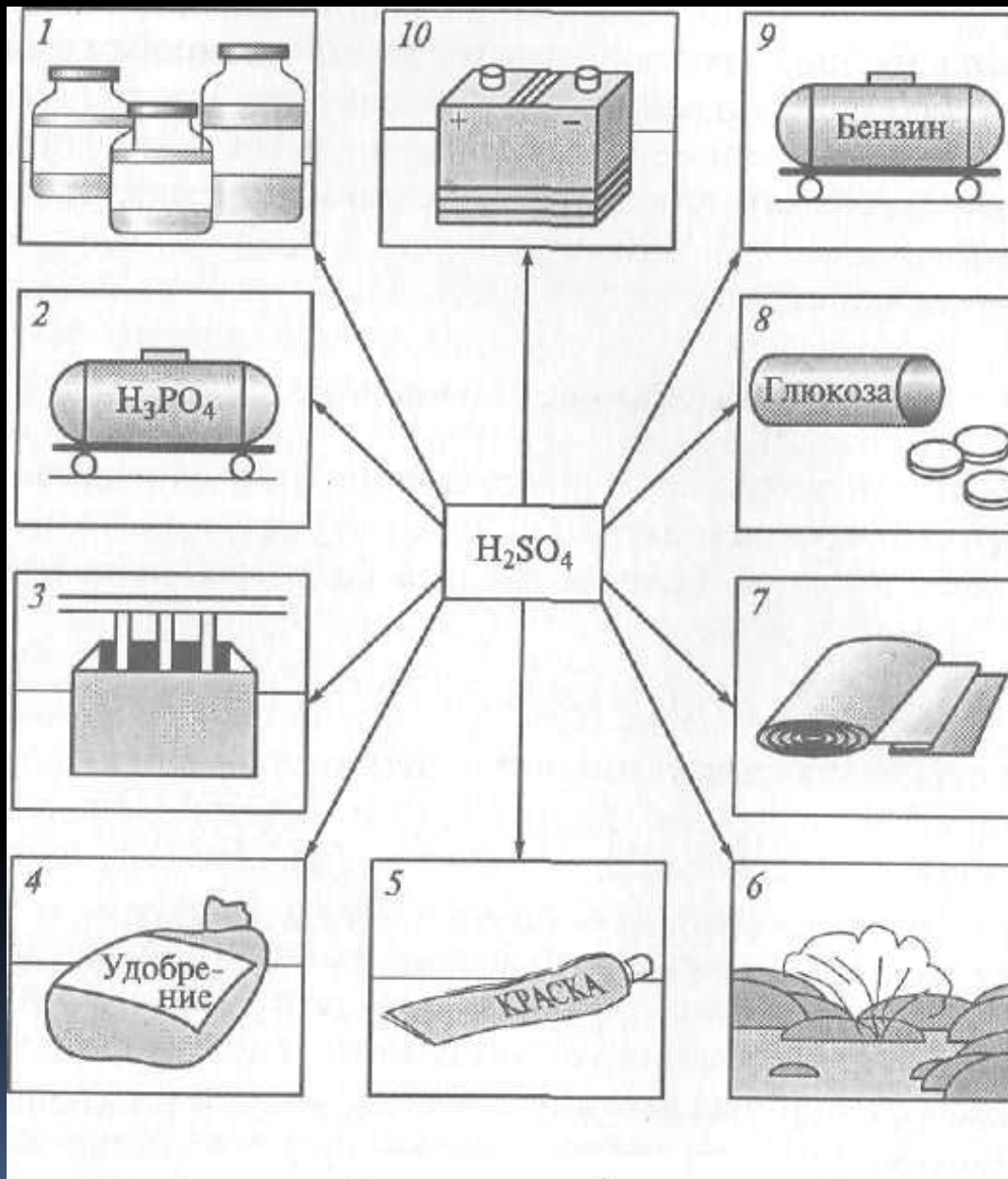
- Концентрированная серная кислота по свойствам сильно отличается от разбавленной. Так, при взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами водород не выделяется, поскольку окислителем выступают уже не катионы водорода, а сульфат-анионы. Например, разбавленная серная кислота окисляет железо до сульфата железа(II) и не взаимодействует с металлами, расположенными в ряду напряжений после водорода.

Концентрированная серная кислота окисляет металлы вне зависимости от их положения в ряду напряжений, но не реагирует с железом, золотом, и металлами платиновой группы:

- $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Применение серной кислоты

- А вот железо пассивируется концентрированной серной кислотой, также как алюминий и хром, поэтому по железной дороге сильноконцентрированную серную кислоту перевозят в алюминиевых и стальных цистернах.
- Применение серной кислоты Её используют при производстве удобрений, минеральных кислот, солей, синтетических моющих средств, изооктана, капролактама, дымящих и взрывчатых веществ, простых и сложных эфиров, как компонент нитрующих смесей, сульфорирующий компонент многих красителей и лекарств, при очистки нефтепродуктов, травлении металлов, в гидрометаллургии, как электролит в аккумуляторах



Кислородсодержащие кислоты азота

- Из кислородсодержащих кислот азота наиболее известны азотистая HNO_2 и азотная HNO_3 кислоты.
- **Азотистая кислота.** Получается при растворении оксида азота (III) в воде:
- $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$ Азотистая кислота неустойчива и легко разлагается:
- $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- А вот ее соли — нитриты — более устойчивы. Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения. В небольших дозах их используют при изготовлении колбас, однако большие дозы их ядовиты.

Азотная кислота.

- *Получение азотной кислоты.* В промышленности азотную кислоту получают в три стадии.
- Контактное окисление аммиака до оксида азота (II):
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
катализатором является платина.
- 2. Окисление оксида азота(II) до оксида азота(IV) кислородом воздуха:
- $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- Взаимодействие оксида азота(IV) с водой в избытке кислорода:
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$

Свойства азотной кислоты.

- В разбавленных растворах азотная кислота полностью диссоциирует:
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$
- $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
- Азотная кислота проявляет все типичные свойства кислот: взаимодействует с оксидами металлов, основаниями, солями:
- $2\text{HNO}_3 + \text{CuO} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaNO}_3$

- Азотная кислота — очень сильный окислитель, так как содержит атом азота в максимальной степени окисления (+5). Поэтому она взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, восстанавливаясь до степеней окисления от +4 до -3 в зависимости от условий реакции, концентрации кислоты и восстановительных свойств реагента, например:



- Концентрированная азотная кислота пассивирует железо, хром, алюминий, поэтому ее перевозят по железной дороге в стальных и алюминиевых цистернах.
- Реагируя с неметаллами, концентрированная азотная кислота восстанавливается, как правило, до NO_2
- $5\text{HNO}_{3(\text{к})} + \text{P} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Применение азотной кислоты.

- Азотную кислоту используют для производства азотных и комплексных удобрений, серной и фосфорной кислот, взрывчатых веществ, красителей, лекарств, пластмасс, пленок, нитролаков и нитроэмалей, искусственных волокон, как компонент нитрующей смеси, для травления и растворения металлов в металлургии.

Кислородсодержащие кислоты фосфора

- Наибольшее значение имеет трехосновная *ортофосфорная*, или просто *фосфорная*, кислота H_3PO_4 . Это твердое кристаллическое вещество, которое смешивается с водой в любых соотношениях. В отличие от азотной кислоты фосфорная не является сильным окислителем и не разлагается при нагревании.
- *Получение фосфорной кислоты.* Получают эту кислоту двумя способами: термическим и экстракционным. 1. Термический способ применяют для получения чистой фосфорной кислоты по следующей цепочке превращений:
 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \xrightarrow{\text{P}} \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{PO}_4$
- Экстракционный способ заключается в обработке природного измельченного фосфорита серной кислотой:
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$

Свойства фосфорной кислоты.

- Как трехосновная ортофосфорная кислота образует три ряда солей: кислые (дигидрофосфаты и гидрофосфаты) и средние (фосфаты), равно как и соответствующий ей оксид фосфора(V).
- Все фосфаты кроме фосфатов щелочных металлов в воде нерастворимы. Нерастворим также и фосфат лития. Все дигидрофосфаты в воде хорошо растворимы, а гидрофосфаты по растворимости занимают промежуточное положение между фосфатами и дигидрофосфатами.

Применение фосфорной кислоты.

- Фосфорную кислоту используют для производства удобрений, кормовых добавок, различных фосфатов. Она является ценным катализатором в органическом синтезе и компонентом антикоррозионных покрытий на металлах. Очищенную (пищевую) фосфорную кислоту применяют для придания кислого вкуса безалкогольным напиткам и для осветления сахара.

Кремниевая кислота и ее соли

- Для более простого восприятия многочисленных кремниевых кислот удобно пользоваться формулой *метакремниевой* H_2SiO_3 кислоты, которую часто называют *просто кремниевой*.
- *Получение кремниевой кислоты.* Эту нерастворимую кислоту получают по реакции обмена между солью кремниевой кислоты и другой более сильной кислотой:
 - $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$
 - $\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$

Свойства кремниевой

- **Кремниевая кислота** разлагается при нагревании, при этом получают дисперсный аморфный SiO_2 , удельной поверхностью около $50 \text{ м}^2/\text{г}$, так называемую белую сажу, которую используют в качестве наполнителя при производстве резины и в качестве адсорбента в хроматографии.
- Кремниевая кислота образует соли — силикаты, из которых в воде растворимы только силикаты щелочных металлов. При растворении эти силикаты образуют коллоидные растворы, которые называют жидким стеклом. Такие растворы используют для огнеупорной пропитки театральных декораций и в качестве всем знакомого силикатного клея. Растворы таких солей имеют ярко выраженную щелочную реакцию, поскольку хорошо гидролизуются по катиону.

Применение.

- Соединения кремния служат основой для производства керамики, стекла, цемента, фарфора, силикатного кирпича, т.е. всех тех материалов, которые составляют основу силикатной промышленности.
- Стекло. Различают кварцевое, оконное, термостойкое, оптическое, тарное и другие виды стекла.
- Кварцевое стекло, как уже говорилось, изготавливают переплавкой диоксида кремния. Оконное и тарное стекло варят в особых стекловаренных печах из смеси песка, известняка и соды. Состав его можно выразить формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Термостойкое стекло благодаря наличию в нем около 12 % оксида бора B_2O_3 имеет очень малый коэффициент теплового расширения. Название следующего вида стекла — оптическое — говорит само за себя. Свинцовое оптическое стекло содержит около 50 % PbO , баритовое — около 42% BaO и 3 % PbO . Большой популярностью пользуется особое хрустальное стекло, которое обладает большой лучепреломляемостью. Его готовят сплавлением диоксида кремния с поташом и оксидом свинца(II).

Цемент.

- Дополнительные качества стеклу придают различные добавки. Так, оксид хрома(III) окрашивает стекло в зеленый цвет, оксид кобальта(II) — в синий, оксид железа(III) — в коричневый. Незначительная добавка к стеклу коллоидного золота превращает его в рубиновое стекло.
- Цемент. Получают спеканием глины и известняка в специальных вращающихся печах. Если смешать порошок цемента с водой, то образуется цементное тесто, или, как его называют строители, «раствор», который постепенно затвердевает. При добавлении к цементу песка или щебня в качестве наполнителя получают бетон. Прочность бетона возрастает, если в него вводят железный каркас, — получают железобетон, из которого готовят панели для зданий, блоки перекрытий, фермы мостов и т.д.

Керамика.

- Для производства фарфора, фаянса и гончарных изделий готовят исходное сырье — шихту из глинистых веществ, кварца и полевого шпата, которую с помощью воды переводят в пластическое состояние, формуют изделия, высушивают их и обжигают при высокой температуре. Фарфор обжигают дважды: сначала при температуре 900—1000 С, затем — при 1320—1350 С.