

Кислородные соединения алюминия – мифы и реальность

А.А. Дроздов, М.Н. Андреев

Еще раз о корунде.

В предыдущих статьях мы уже рассказывали о самой устойчивой кристаллической модификации оксида алюминия – корунде. Всем известно, что подобно гидроксиду, это вещество также обладает амфотерностью. Однако, в силу высокой устойчивости корунда реакции с его участием протекают лишь при высоких температурах. Так, при взаимодействии оксида алюминия с серным ангидридом – обезвоженной серной кислотой – может быть получена соль - сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Заметим, что такая привычка для нас реакция, как взаимодействие корунда с соляной, разбавленной серной или азотной кислотой, например, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, на самом деле представляет собой классический пример «бумажной» химии, то есть превращения, которое можно было бы ожидать, но которое реально не осуществимо. Кто не верит, может легко убедиться в этом, поставив этот опыт в школьной лаборатории. Как пишет Д.И. Менделеев в «Основах химии», «природный безводный глинозем, превращенный в чрезвычайно мелкий порошок посредством отмучивания, растворяется в смеси крепкой серной кислоты с небольшим количеством воды, в особенности при нагревании в запаянной трубке до 200°C или сплавлении с кислую сернокалиевою солью».

На практике эту реакцию осуществляют, сплавляя корунд с пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, который при нагревании отщепляет серный ангидрид. Продуктом реакции в этом случае является двойной сульфат калия-алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – жженые квасцы.

Алюминаты

Реагируя с оксидами металлов оксид алюминия дает алюминаты. Так, например, при спекании его с содой могут быть получены соли состава NaAlO_2 , Na_5AlO_4 , $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$. В них атомы алюминия находятся в центре тетраэдров или октаэдров из атомов кислорода. В соединении Na_5AlO_4 присутствуют отдельные алюминийкислородные тетраэдры, такие алюминаты называют островными. Вещество $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ представляет собой пример цепочечного соединения: в его структуре содержатся пентаалюминат-ионы, образованные пятерками алюминийкислородных тетраэдров, соединенными общими вершинами в цепь. Для калия получена и соль состава K_3AlO_3 , в которой присутствуют сдвоенные алюминий-кислородные тетраэдры, соединенные общей вершиной.

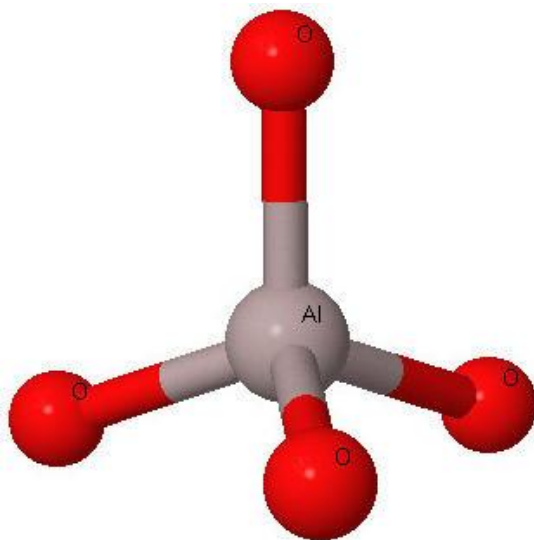


Рис. 1. Алюминий-кислородный тетраэдр

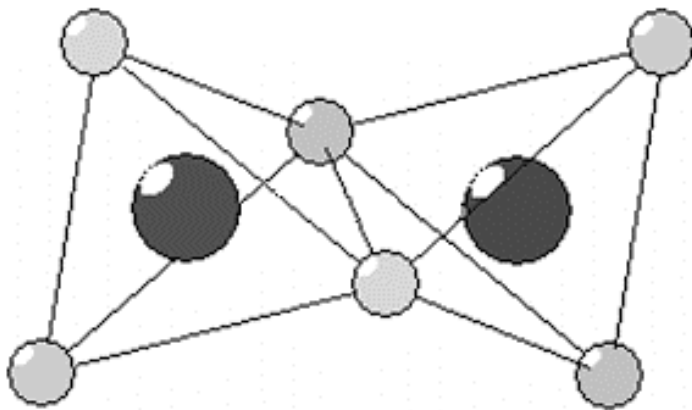


Рис. 2. Ион $\text{Al}_2\text{O}_6^{6-}$ в соли K_3AlO_3

Некоторые алюминаты натрия по составу очень близки к оксиду алюминия. Примером служит вещество $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. В его состав входит лишь небольшое количество натрия, что позволяет записывать его эмпирическую формулу в виде $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$. Именно это вещество, а также ряд других сходных по составу ($\text{NaAl}_{23}\text{O}_{35}$ и др.) образуется при прокаливании гидратированного глинозема, полученного по способу Байера и не полностью отделенного от соды. Так как линии на рентгенограмме продукта не совпадали с рентгенограммой корунда, то ученые стали рассматривать его в качестве отличной от корунда кристаллической модификацией оксида алюминия. Именно тогда корунд был назван α -глиноземом, а новая модификация – бета-глиноземом (β - Al_2O_3). По содержанию алюминия β -глинозем действительно трудно отличить от истинного оксида, содержащего небольшую примесь соединений натрия или железа. Долгое время бета-глинозем продолжали считать самостоятельной модификацией оксида алюминия. Лишь

определение кристаллической структуры этого соединения в 1930 году показало присутствие в нем ионов натрия. Интересно, что это вещество недавно было найдено в природе на китайском острове Диаоюдао и названо диаоюдаоитом.

Среди алюминатов двухвалентных металлов особенно подробно исследованы алюминаты кальция, входящие в состав портландцемента. Одно из содержащихся в нем соединений раньше называли трикальциевым алюминатом, так как в его простейшей формуле присутствуют три атома кальция. Изучение структуры этого вещества показало, что в нем присутствуют циклические алюминат-ионы, образованные шестью алюминий-кислородными тетраэдрами, соединенными общими вершинами в цикл. Размер центральной полости составляет всего 0,147 нм, поэтому ионы кальция размещаются не внутри циклов, а снаружи.

Простейшие алюминаты двухвалентных металлов имеют формулу MA_2O_4 . Многие из этих веществ обладают сходной структурой. Впервые она была изучена на примере алюмината магния $MgAl_2O_4$ – минерала благородной шпинели. Именно поэтому сходные по строению вещества химики называют шпинелями. Шпинели можно рассматривать как ионные соединения. В их структуре ионы кислорода O^{2-} образуют кубическую плотнейшую упаковку, то есть упакованы наиболее плотным образом так, что каждый слой из атомов кислорода полностью повторяет четвертый. Между ионами кислорода имеются пустоты, в которых располагаются катионы. В благородной шпинели ионы магния находятся в окружении из четырех ионов кислорода (химики говорят, что они находятся в тетраэдрических пустотах), а ионы алюминия – в октаэдрических, то есть окружены шестью атомами кислорода.

Шпинели, построенные подобно благородной, называют прямыми – в них все двухзарядные катионы находятся в тетраэдрических пустотах, а трехзарядные – в октаэдрических. Так построены алюминаты железа $FeAl_2O_4$, кобальта $CoAl_2O_4$, цинка $ZnAl_2O_4$. В обратной шпинели в октаэдрических пустотах находятся половина ионов алюминия и все двухзарядные катионы, а оставшаяся половина ионов алюминия имеет тетраэдрическое окружение. Примером служит вещество $CrAl_2O_4$, чтобы подчеркнуть его строение формулу соединения часто записывают в виде $Al(Cr,Al)O_4$, выделяя в скобки катионы, занимающие октаэдрические пустоты. Известны также смешанные шпинели ($NiAl_2O_4$), где катионы статистически распределены между октаэдрическими и

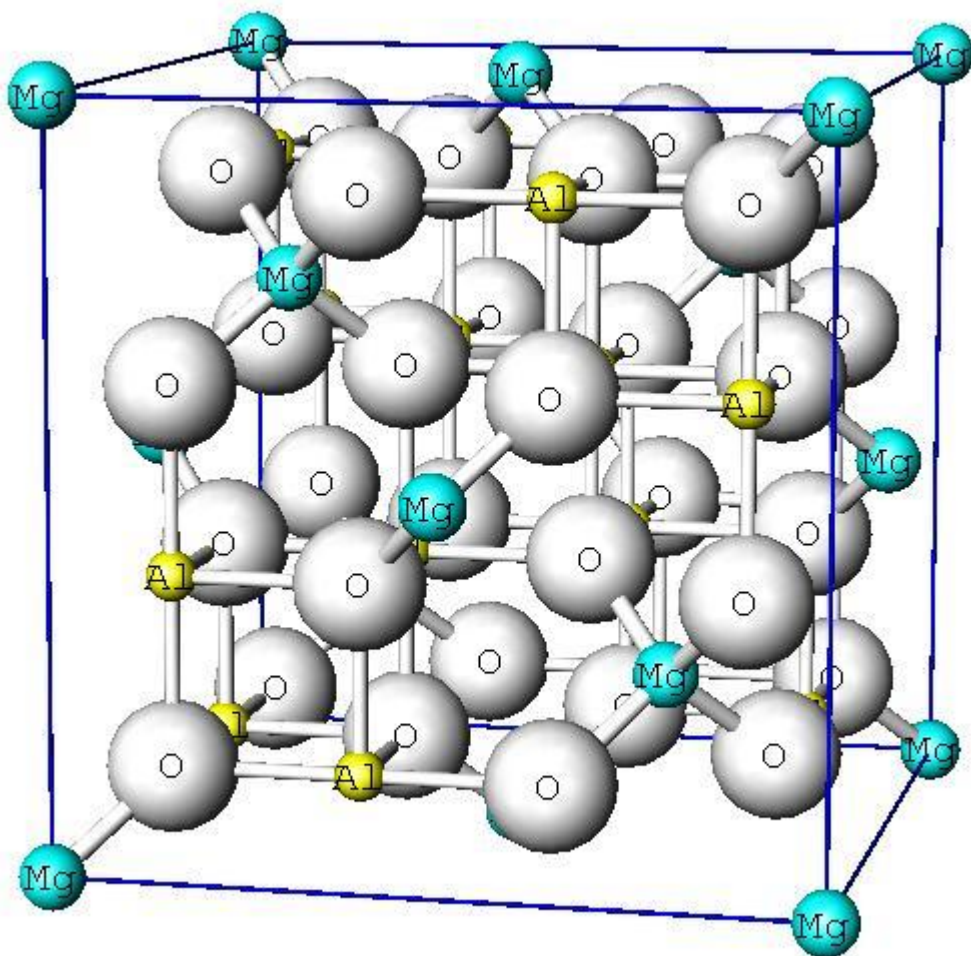


Рис. 3. Кристаллическая структура шпинели – трехслойная плотнейшая шаровая упаковка из атомов кислорода, размещение катионов в пустотах.

тетраэдрическими пустотами. Внимательный читатель, наверняка, уже заметил, что рассказывая о шпинелях, мы указывали лишь на отдельные ионы кислорода и металлов, но ни разу не упомянули слово «алюминат». Шпинели правильнее рассматривать не как соли, а как смешанные оксиды, то есть оксиды двух металлов. Синтез этих веществ также проводят, смешивая порошки оксидов и помещая их в печь. Так, спеканием порошка корунда или нитрата алюминия с нитратом кобальта получают шпинель CoAl_2O_4 , - знаменитую тенарову синь используемую в качестве синего пигмента. Как пишет Д.И. Менделеев в «Основах химии», «Прокаливая глинозем, смоченный раствором соли кобальта, получают массу, окрашенную в синий цвет и называемую Тенаровой синью. Этим окрашиванием пользуются не только в практике, но и для отличия глинозема от сходных с ним землистых веществ».

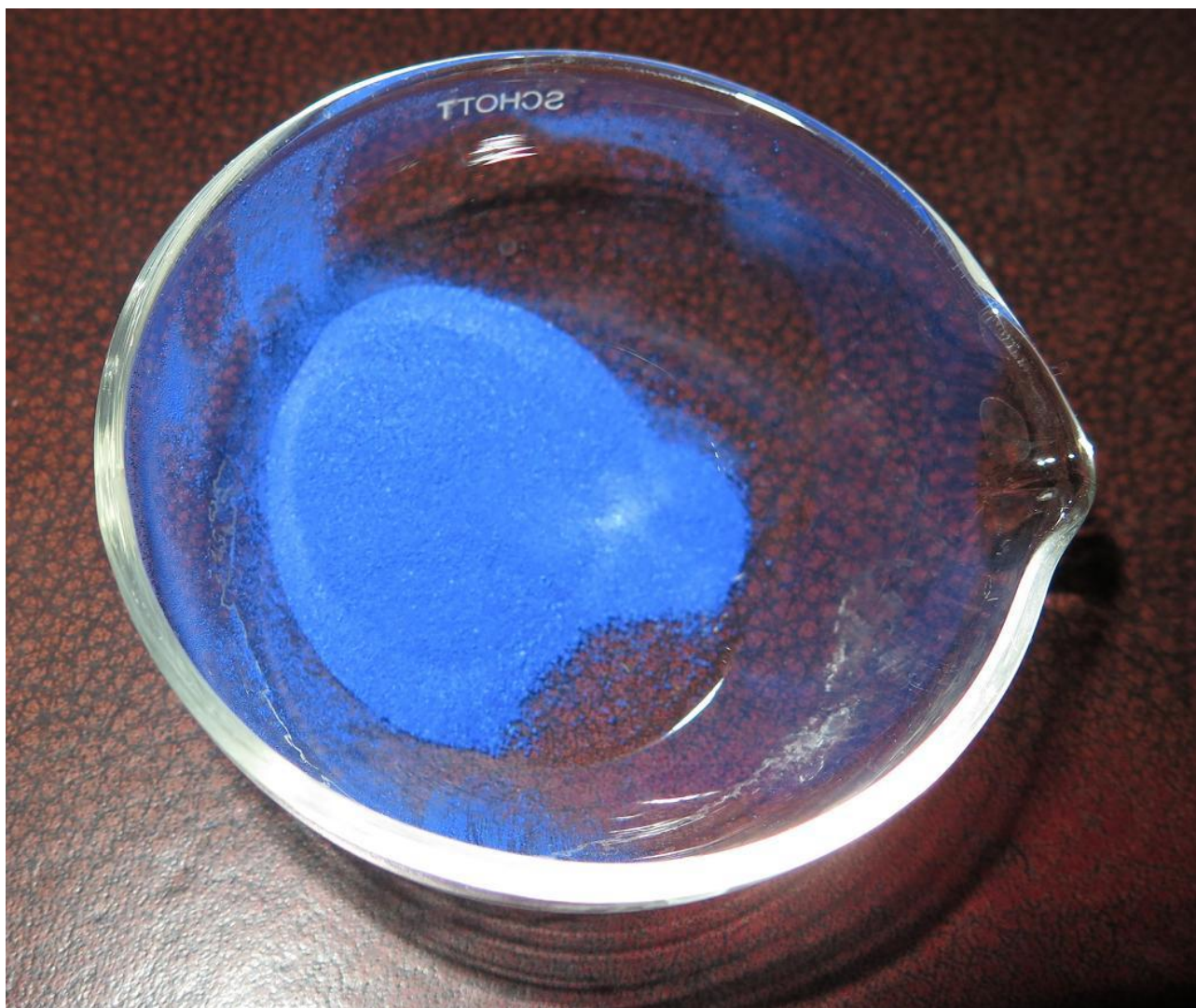


Рис. 4. Тенарова синь

Разработаны методы получения крупных красивых кристаллов шпинелей ювелирного качества. За основу берут магний-алюминиевую шпинель, кристаллы которой выращивают из смеси оксида магния и алюминия. Введение в шихту оксидов различных металлов удается получить камни самой разнообразной окраски, имитирующие сапфир, рубин, изумруд, аквамарин, турмалин, гранаты. Например, синего цвета добиваются введением оксида кобальта. При этом получается монокристалл, в котором часть атомов магния замещена на атомы кобальта, которые и придают веществу красивый синий цвет. Чем выше концентрация кобальта, тем более интенсивна окраска. А вот крупные кристаллы чистого алюмината кобальта, вообще не содержащие магния, настолько интенсивно окрашены, что кажутся практически черными.

К числу шпинелей могут быть отнесены и некоторые «простые» оксиды, то есть содержащие лишь один элемент-металл. Так, структуру шпинели имеет уже известный нам γ -оксид алюминия. На первый взгляд это покажется странным: ведь формула оксида Al_2O_3 сильно отличается от записанной в общем виде формулы шпинелей MA_2O_4 , двже

если предположить, что металл М – это алюминий. Да и металл этот должен быть двухвалентным. Однако в кристаллической структуре избыточный положительный заряд может быть компенсирован отрицательно заряженной вакансией. Чтобы лучше разобраться в этом, возьмем за основу простейшую формулу благородной шпинели $MgAl_2O_4$ и увеличим ее в восемь раз: $8MgAl_2O_4$, то есть $Mg_8Al_{16}O_{32}$. Теперь заменим ионы магния на ионы алюминия, сохраняя заряд: восемь двухзарядных ионов магния несут заряд +16, следовательно, их могут заменить 5,33 трехзарядных ионов алюминия. При этом на месте 2,67 ионов магния останутся пустоты (их обозначают квадратиками): $Al_{5,33}\square_{2,67}Al_{16}O_{32}$. Это и есть формула γ -оксида алюминия. Приведем ее в привычный для нас вид. Для этого объединим вместе атомы алюминия, находящие в тетраэдрических и октаэдрических пустотах: $Al_{21,33}\square_{2,67}O_{32}$. Затем вычеркнем вакансии (их обычно не указывают формуле вещества) и разделим на 10,67, чтобы получить простые числа индексов: $Al_{21,33}\square_{2,67}O_{32} = Al_{21,33}O_{32} = 10,67Al_2O_3$

В 1995 году появилось первое сообщение о получении восстановленного алюмината состава $Ba_{17}Al_3O_7$. Вещество, синтезированное восстановлением корунда расплавленным абрием, внешне похоже на металл – оно имеет металлический блеск, однако хрупко и легко окисляется на воздухе. В его структуре присутствуют два алюминокислородных тетраэдра, связанных общей вершиной. Каждый атом кислорода дополнительно соединен с несколькими атомами бария. Расстояния барий-алюминий в этом соединении близки аналогичным расстояниям в интерметаллиде Ba_3Al_5 , при окислении которого также, очевидно, может быть получен восстановленный алюминат.

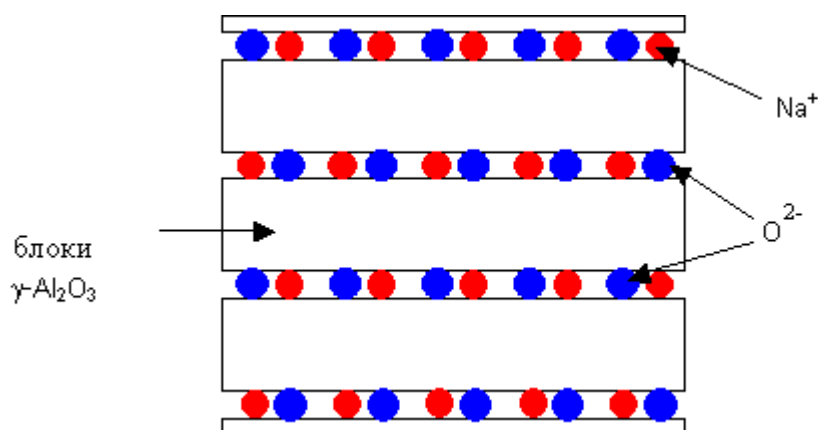


Рис. 5. Структура метаалюмината натрия $NaAlO_2$.

Вещество построено из слоев, которые образованы соединенными общими ребрами октаэдрами $[AlO_6]$. Пространство между слоями занимают катионы натрия.

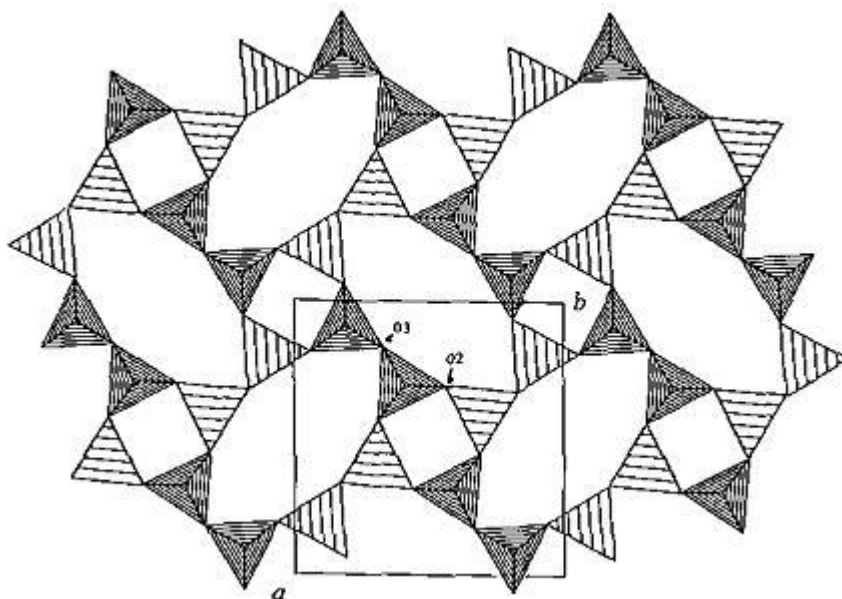


Рис. 6. Структура алюмината натрия состава $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Раньше это соединение ошибочно считали особой разновидностью оксида алюминия и называли β -глиноземом. Структура β -глинозема может быть произведена от структуры шпинели, в которой ионы алюминия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты. Однако в каждом пятом слое анионной подрешетки отсутствует три четверти ионов кислорода. В противоположность ему алюминат натрия Na_5AlO_4 содержит изолированные алюминий-кислородные тетраэдры, в пустотах между которыми находятся катионы натрия

При растворении гидроксида алюминия в растворах щелочей образуются гидроксиалюминаты. В учебниках мы часто встречаем различную форму записи, например, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$. Невольно возникает вопрос, какую из них считать верной при записи уравнений реакций. Здесь надо договориться о том, что мы закладываем в уравнение реакции. Вопрос, казалось бы, странный. Дело в том, что в растворе, а эта реакция приводит к образованию именно раствора, могут преобладать одни формы гидроксиалюминат-анионов, а кристаллизоваться из раствора могут совсем другие формы – те, которые имеют устойчивую кристаллическую решетку, и следовательно более низкую растворимость. Так вот, исследование растворов алюминатов показало, что даже при очень высоких рН в них содержатся алюминаты только с координационным числом 4, то есть алюминий-кислородные тетраэдры. С этой точки зрения запись $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ - выглядит наиболее корректной, хотя при высоких концентрациях эти формы конденсируются, то есть тетраэдры соединяются общими вершинами друг с другом. Так, при 5 - 45°C из растворов гидроксида алюминия в

гидроксиде натрия выделяются кристаллы состава $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, которые содержат в своем составе ионы $[(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$, представляющие собой два тетраэдра $[\text{AlO}_4]$, соединенные общей вершиной. При более высокой температуре (до 140°C) из раствора выделяется алюминат $\text{NaAlO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого тетраэдры $[(\text{OH})\text{AlO}_3]$ соединены общими вершинами в слои, а между слоями находятся молекулы воды и катионы натрия. При нагревании это вещество постепенно отдает воду, превращаясь при 500°C в безводный алюминат NaAlO_2 . Во всех этих веществах алюминий находится в окружении четырех атомов кислорода, то есть в тетраэдре. Получается, что об октаэдрическом алюминии в щелочных растворах можно забыть? Нет, здесь точку ставить рано. Из сильнощелочных растворов выделены кристаллы $\text{Na}_5[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{OH})_2$, в которых присутствуют изолированные гексагидроксиалюминат-ионы, хотя в растворе даже в сильнощелочной среде их концентрация необычайно низка. А вот иона $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ не зафиксировано ни в растворе, ни в твердых алюминатах. По-видимому, это тоже пример «бумажной» химии.

Цемент.

Уже много столетий строители используют цемент. Римляне получали его из извести и вулканического пепла. Римский ученый Плиний Старший писал о цементе, что этот порошок «может служить оплотом проти волн морских и, будучи погружен в воду, превращается в твердый камень, для волн неодолимый и становится ежедневно тверже». Вулканический пепел для получения цемента продолжали использовать вплоть до XIX века, когда ему на смену пришел цемент, изготавливаемый из извести и глины. Новый цемент в отличие от старого, римского, назвали портланд-цементом, по имени местечка в Англии, где залегают песчаники, впервые использованные для его производства. Портланд-цемент представляет собой серый порошок, полученный при обжиге смеси трех частей известняка и одной части глины. В печах при температуре 1400°C известняк разлагается до оксида кальция, который взаимодействует с обезвоженной глиной, превращаясь в силикаты и алюминаты кальция: алит Ca_3SiO_5 , белит Ca_2SiO_4 , алюминаты CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$. Оксид железа, придающий глине характерный землистый цвет, превращается в алюмоферрит $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$. Все эти вещества входят в состав цементного клинкера – массы, образовавшейся в результате обжига. После охлаждения клинкер размалывают и просеивают через тончайшие сита. Чем тоньше помол, тем прочнее цемент. В зависимости от прочности цемент делят на марки: 300, 400, 500, 600.

Для затвердевания клинкер смешивают с водой – на один кг порошка в среднем берут 450 мл воды. Приготовленная взвесь, называемая цементным раствором, со временем схватывается – твердеет. При добавлении воды многие вещества, входящие в состав клинкера, переходят в раствор, а со временем кристаллизуются из него в виде гидроксосолей, например, $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$. Эти вещества и составляют основу цементного камня, образующегося при затвердевании цементного раствора. Они придают ему прочность и долговечность.



Рис. 7. Структура циклического гексаалюмината кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, входящего в состав цементного клинкера

С химической точки зрения гидратация алюминатов кальция сопровождается увеличением координационного числа алюминия с четырех до шести. Именно поэтому при затвердевании плотность цемента возрастает, а объем уменьшается – цемент дает усадку. Для уменьшения усадки и увеличения прочности в него добавляют песок, щебень, мраморную крошку и иные наполнители. Полученный материал называют бетоном. Бетон используют для заливки фундаментов зданий, изготовления панелей, применяемых в массовом жилом строительстве. Он служит также материалом для скульптуры. Гигантская фигура Родины-Матери на Мамаевом кургане в Волгограде выполнена из прочного железобетона. Несмотря на то, что толщина бетонной обложки памятника не превышает 30 см, его масса при высоте фигуры 85 м, составляет 6 тысяч тонн. Выполненный из стали меч длиной 29 м, весит 14,3 тонны.

Под действием влаги воздуха, углекислого газа и перепадов температур цемент и бетон постепенно разрушаются – они теряют прочность гораздо быстрее, чем природный камень. Попадая в поры, вода растворяет и разлагает соединения кальция, которые придают материалу прочность.

Соли алюминия.

При растворении гидроксида алюминия в кислотах образуются соли, выделяющиеся в виде гидратов, то есть содержащие молекулы кристаллизационной воды. Так, из солянокислого раствора кристаллизуется хлорид $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, из азотнокислого – нитрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, из сернокислого – сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, из хлорнокислого – перхлорат $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

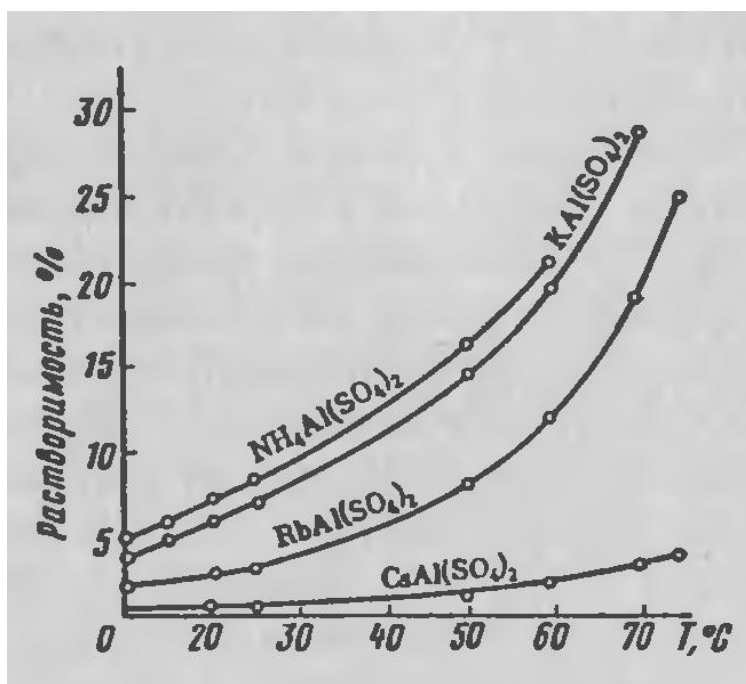


Рис. 8. Растворимость солей алюминия в воде в зависимости от температуры.

Во всех этих соединениях атом алюминия находится в окружении из шести атомов кислорода аниона и молекул воды, то есть в алюминийкислородном октаэдре. В водных растворах молекулы воды, соединенные с металлом отщепляют катионы водорода, что приводит к понижению кислотности среды – раствор становится кислотным. Такое взаимодействие ионов соли с водой называют гидролизом. В сильно разбавленных растворах перхлората алюминия преобладают ионы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, которые можно представить в виде отдельных алюминийкислородных октаэдров. При увеличении концентрации раствора они объединяются, используя гидроксильные группы, которые становятся мостиковыми и выталкивают две молекулы воды. Так возникают анионы $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, состоящие из двухалюминийкислородных октаэдров с общим ребром. На дальнейших стадиях гидролиза образуются еще гораздо более сложные анионы, представляющие собой сложную комбинацию отдельных октаэдров или октаэдров

с тетраэдром: $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, $[\text{Al}_2\text{O}_8\text{Al}_{28}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{10+}$. Именно такие частицы и присутствуют в крепких растворах солей алюминия. Некоторые из них выделены в виде кристаллов с анионами, содержащимися в растворе, и изучены. Состав катиона и его строение зависит не только от концентрации раствора и кислотности среды, но и от аниона, присутствующего в растворе. Легко заметить, что в состав этих катионов не входят кислотные остатки, поэтому при дальнейшем гидролизе они еще более укрупняются, превращаясь в коллоидные частицы гидроксида алюминия. Чтобы ослабить гидролиз, растворы солей алюминия хранят на холоду и подкисляют, добавляя кислоту, которой образована соль. Подкисление приводит к протонированию мостиковых гидроксильных групп, что влечет за собой разрушение многоядерных гидроксокатионов.

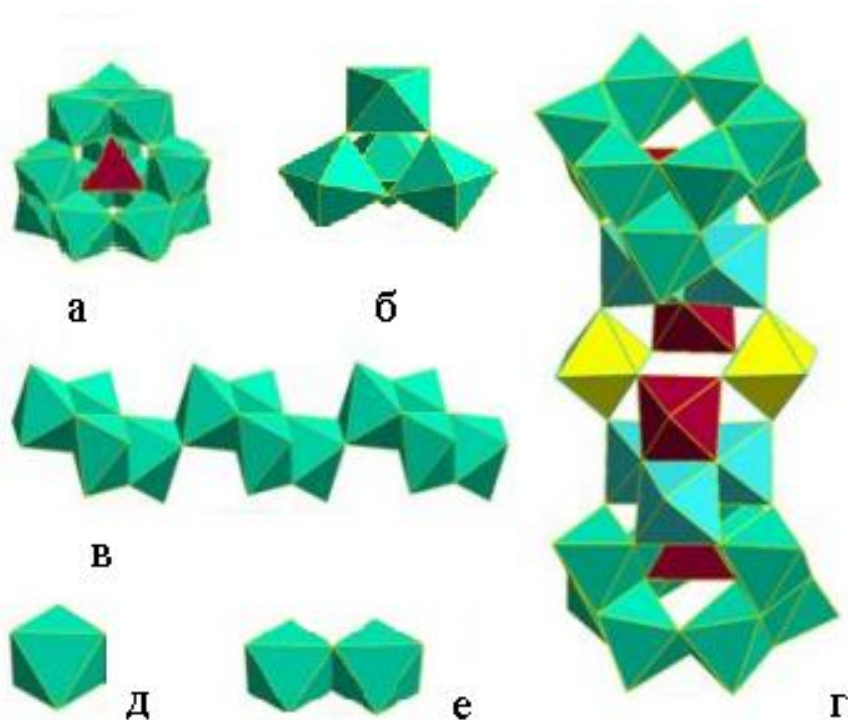


Рис. 10. Строение катионов (а) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (б) $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, (в) $[\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, (г) $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, (д) $[\text{Al}_2\text{O}_8\text{Al}_{28}(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$, (е) $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{10+}$

Среди солей алюминия важное значение имеет сульфат. Эта соль широко применяется в качестве коагулянта для очистки питьевых и промышленных вод. Попадая в воду, сульфат алюминия гидролизуеться, образуя хлопьевидный осадок аморфного гидроксида, который захватывает вредные примеси, содержащиеся в растворе – органические вещества, ионы тяжелых металлов. Со временем гидроксид алюминия оседает на дно и

может быть отделен. Значительные количества сульфата алюминия потребляют целлюлозно-бумажные комбинаты, использующие его для проклеивания дешевых сортов бумаги. Бумагу проклеивают для того, чтобы чернила или типографская краска не впитывалась в бумагу, а следовательно, не растекалась бы по ее поверхности. Для приготовления печатной бумаги раньше с бумажной массой смешивали смоляное масло, полученное растворением смолы в едком натре, и прибавляли сульфат алюминия. Смола и гидроксид алюминия осаждались. При последующем прессовании между горячими вальцами смола плавилась и придавала поверхности бумаги характерный вид.

Для того, чтобы сделать непромокаемыми тонкие ткани, их пропитывали раствором уксуснокислого алюминия, а затем подвергали действию пара для ускорения гидролиза. Благодаря этому гидроксид алюминия осаждался в порах хлопка или льна, и ткани утрачивали способность поглощать воду.

В промышленности для получения сульфата алюминия используют каолин. Его предварительно прокаливают для удаления воды, а затем в течение нескольких часов обрабатывают горячей 65%-ной серной кислотой. Образующийся вязкий раствор охлаждают. Соль выделяется в виде пластинчатых кристаллов, имеющих желтоватый оттенок из-за примеси соединений железа. Полученный продукт технической чистоты называют коагулянтom, так как он используется для очистки воды. Вместо каолина на некоторых заводах используют нефелиновый концентрат или бокситы.

Химически чистый сульфат алюминия получают из гидроксида растворением его в серной кислоте. Соль хорошо растворима в воде, особенно – при нагревании. Если к крепкому раствору сульфата алюминия прибавить раствор сульфата калия, то выделяются октаэдрические кристаллы алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Известны и другие квасцы, где вместо калия могут находиться однозарядные ионы натрия, аммония, рубидия, цезия, таллия, а вместо алюминия – трехзарядные ионы хрома, железа, марганца, ванадия, титана. Все образующиеся соли имеют одну и ту же общую формулу и обладают изоморфизмом: кристалл одной из них будет продолжать расти в растворе другой соли. Поверхность его покрывается, конечно, солью другого состава, а часто и иной окраски, но того же самого кристаллического строения.

В промышленности квасцы получают по описанной выше реакции, заменяя сульфат калия более дешевым сульфатом натрия, а в виде источника ионов калия используя хлорид калия. Реакционную смесь нагревают до 70°C , фильтруют для очистки от примесей и затем кристаллизуют, охлаждая до 10°C . Такое сильное понижение температуры приводит к выделению 86% всех содержащихся в растворе квасцов. На

некоторых заводах квасцы получают из нефелина, действуя на него серной кислотой или сернистым газом.

Растворимость квасцов сильно возрастает при нагревании. Насыщенный раствор квасцов содержит при 10°C девять частей безводной соли в 100 частях воды, а при 100°C – 422 части соли в 100 частях воды. Водный раствор квасцов имеет кислую реакцию среды и вяжущий вкус. Слабый (0,5 – 1,0%) раствор квасцов применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Во время бритья раньше пользовались кроостанавливающим карандашом. Он представлял собой белую палочку, содержащую прессованную смесь квасцов и сульфата алюминия.

При 90°C алюмокалиевые квасцы плавятся, растворяясь в собственной кристаллизационной воде. При более сильном нагревании (150°C) квасцы теряют воду, а также некоторое количество серного ангидрида. При этом получается слабо основная безводная соль, известная под названием жженных квасцов. Она представляет собой белый порошок, плохо растворимый в воде. Жженные квасцы используют в медицине для присыпок как вяжущее и всушивающее средство, например, при потливости ног. Раствор квасцов растворяет значительное количество гидроксида алюминия, давая основной сульфат $KAl_2(SO_4)_2(OH)_3$ – «нейтральные квасцы», используемые в качестве протравы. Это вещество обычно готовят, прибавляя соду к раствору квасцов до тех пор, пока образующийся осадок гидроксида алюминия при перемешивании продолжает еще растворяться. Раньше алюмокалиевые квасцы использовали даже при выпекании хлеба: благодаря повышенной кислотности среды, раствор квасцов способен «гасить» соду подобно уксусу. Хлопчатобумажная ткань, пропитанная раствором квасцов и высушенная, становится несгораемой. Осевшие на волокнах мелкие кристаллы квасцов при попадании в огонь плавятся, в расплав закрывают волокна от доступа кислорода.

Цитата:

“Как сообщают, квасцы всевозможного вида бывают,
Степень четвертая в них и сухая с горячею сила,
Сила, что вяжет, и та, что для темных очей, - просветленье.
Веки квасцы утончают, съедая там мяса излишки,
Или же мясо вокруг, если ткани его омертвели.
Сушат и язвы плохие, и «фарсы» они закрывают
Вместе с чернильным орешком и крепкою гущею винной.
Зубы больные целят, если десна опухли, - помогут.
Крепкое если вино для лечени яс медом мешают.

Кровь если льет изо рта, прекращают они истечение.
Ими натертый, гнойник иль чесотка придут к исцеленью,
Или, квасцы растворив, омывают их этой водою”

Из *Spuria magi* – Двенадцати глав, написанных анонимным автором и дополняющих поэму французского врача Одо из Мена «О травах», XI век

Опыты с квасцами

Ниже мы приводим опыты, которые легко можно проделать в домашних условиях. Их описание взято нами из книги, изданной более ста лет тому назад. Надеемся, что современному читателю не придет в голову пробовать квасцы на вкус, как это советует сделать автор.

«Опыт 213. Получение квасцов.

Сливают теплые насыщенные растворы серно-алюминиевой и серно-калиевой соли и дают раствору остыть. По истечении некоторого времени выделяются октаэдрические кристаллы двойной алюминиево-калиевой соли серной кислоты.

Опыт 214. Получение правильного кристалла квасцов.

В сосуд с слабым раствором квасцов опускают нитку и, когда на ней осядут несколько кристаллов, вынимают ее, очищают от мелких неправильных кристаллов, оставляя один-два, имеющих правильную октаэдрическую форму. Погрузив обратно нитку в раствор, дают кристаллам увеличиться в объеме.

Опыт 215. Выращивание большого кристалла квасцов.

Выбрав наиболее крупный правильный кристалл, полученный в предыдущем опыте, подвешивают его в раствор квасцов, оставляют стоять надолго в теплом месте. Прибавлением свежего раствора, по мере обеднения старого, можно достичь получения громадного кристалла. Кристаллы в 2 – 3 дюйма получаются очень легко.

Опыт 216. Приготовление украшений из кристаллов.

Для опыта нужен большой сосуд с раствором 1 вес. ч. квасцов в 2 частях воды.

На нитке укрепляют проволочный каркас в виде какого-либо украшения (корзинка, рамка и т.п.), обернутый шерстяной пряжей. На проволоках нарастают кристаллы, закрывая собой каркас.

Опыт 217. Получение жженных квасцов.

Измельченные в порошок квасцы прокаливают в фарфоровом тигле. Теряя воду, порошок вспучивается и вылезает из тигля в виде белого клуба.

Опыт 218. Реакция квасцов.

Пробуя раствор квасцов лакмусовой бумажкой, убеждаются, что реакция их кислая: бумажка краснеет. Попробуйте характерный вкус квасцов, от которого они получили свое русское название.»

В. Рюмин, Простейшие опыты по химии, издание третье, СПб, 1907

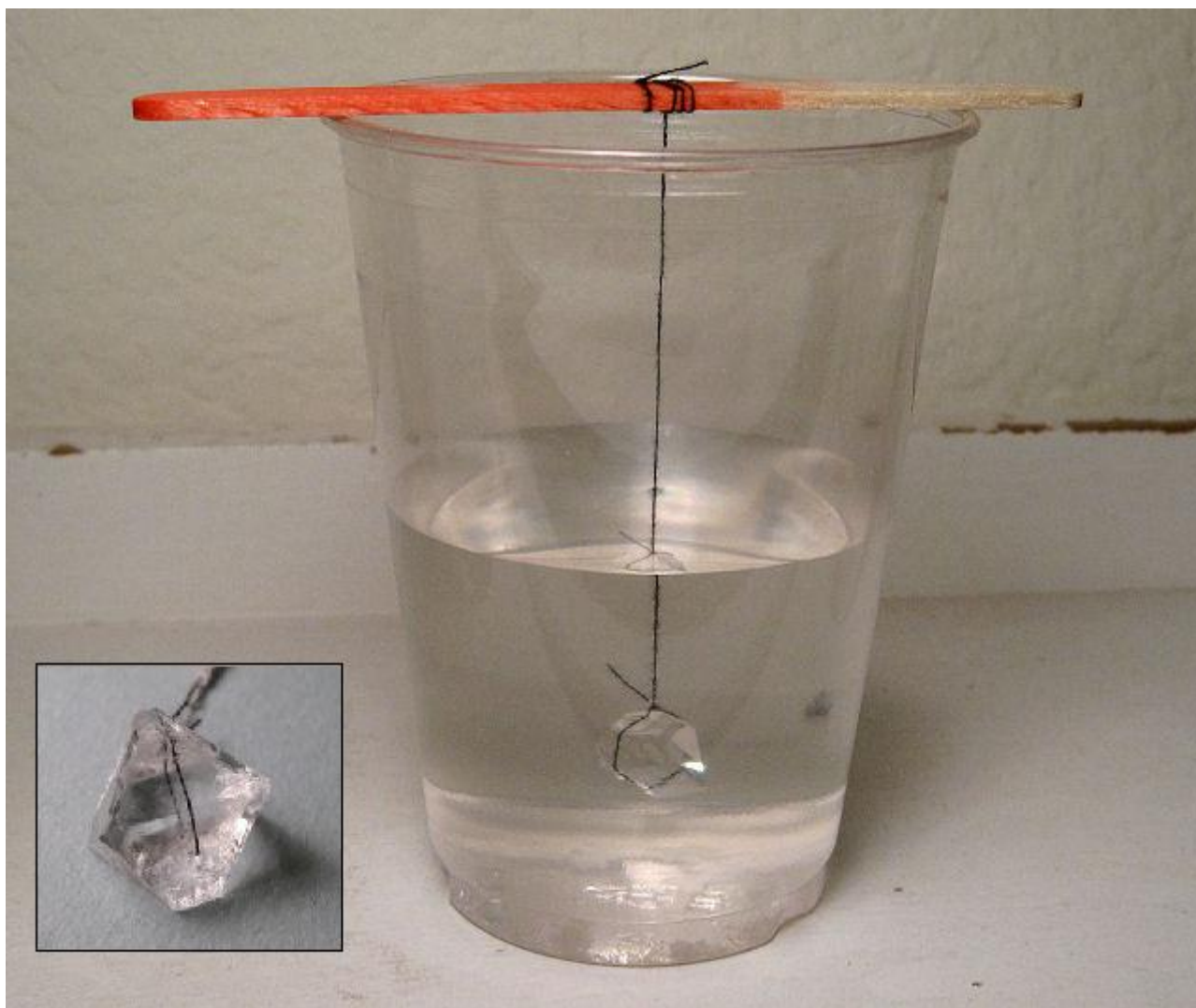


Рис. 11. Квасцы.

При действии на раствор соли алюминия гидрофосфата натрия выпадает белый студенистый осадок фосфата $AlPO_4$, растворимый в сильных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте. Кристаллический средний фосфат может быть получен, если осаждение проводить из горячего разбавленного раствора при pH 1 – 4. Дальнейшее повышение pH приводит к осаждению основных солей. При сливании крепких растворов соли алюминия и гидрофосфата натрия в кислотной среде при соотношении $Al : P \leq 1 : 2$ образуется кислый фосфат $Al(H_2PO_4)_3$. Его термическим разложением получают метафосфат $Al(PO_3)_3$, плавящийся при $1300^\circ C$, превращаясь в стекловидную массу,

используемую в производстве керамики и оптических стекол. При более высокой температуре он разлагается на фосфорный ангидрид и ортофосфат $AlPO_4$. Это соединение необычайно выдерживает нагревание до $1800^\circ C$, превращаясь в корунд и выделяя пары фосфорного ангидрида. Ортофосфаты алюминия находят применение в производстве безобжиговых керамических материалов, а также для получения защитных покрытий на металлах. Они служат катализаторами крекинга, гидратации, окисления. Коллоидный гель, содержащий фосфат алюминия, входит в состав лекарственного препарата фосфалюгель. Он обладает обволакивающим действием, понижает кислотность желудочного сока. Врачи назначают фосфалюгель при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, гастрите, пищевых отравлениях.

При действии ацетата натрия на раствор соли алюминия никаких видимых изменений не наблюдается. Однако при кипячении раствора гидролиз усиливается, и выпадает белый объемистый осадок основного ацетата. При охлаждении гидролиз ослабевает, и выпавший осадок часто снова переходит в раствор. Поэтому синтез ацетата алюминия проводят, приливая к раствору сульфата алюминия раствор ацетата бария и отделяя выделившийся осадок сульфата бария. Раньше полученный раствор использовался красильщиками в качестве протравы при крашении тканей: при нагревании соль легко гидролизует, выделяя аморфный осадок гидроксида, который и оседает на ткани. 8%-ный раствор ацетата алюминия под названием «жидкость Бурова» используется в медицине для полосканий полости рта и для примочек при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек.

Соли алюминия и большинства слабых двухосновных кислот – сероводородной, сернистой, угольной – в водных растворах неустойчивы из-за полного необратимого гидролиза. Так, при сливании растворов сульфата алюминия и сульфида аммония выделяется белый студенистый осадок гидроксида и выделяется сероводород. Сульфид алюминия Al_2S_3 может быть получен только твердофазно – для этого надо нагреть смесь простых веществ или смешать пирит с порошком алюминия и поджечь смесь при помощи магниевой ленты. Образующийся в ходе этих реакций сульфид алюминия представляет собой твердое вещество серого цвета, легко разлагающееся водой с образованием сероводорода.



Рис. 12. Взаимодействие алюминия с серой

В разбавленных растворах солей алюминия и силиката натрия присутствуют смешанные алюмосиликатные ионы, представляющие собой комбинацию алюминийкислородного октаэдра и кремнийкислородного тетраэдра, соединенных общей вершиной. При увеличении концентрации выпадают аморфные гелеобразные осадки алюмосиликатов переменного состава. Аморфный силикат алюминия-магния является действующим началом медицинского препарата аттапульгит (нео-интестопан),

способствующего уменьшению диареи, токсикоза и воспалительных явлений в кишечнике. О кристаллических алюмосиликатах вы узнаете из следующей статьи.