

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ

✓
14/11/45
Провер. 1935



Лекции проф. А. А. Кумм

Часть II ая



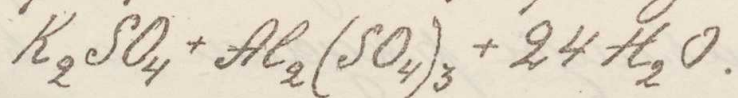
Издание Л. К. Лейхманъ
1895г.

полному разсмотрѣнію свойствъ, необходимо
 установить нѣкоторый критерій для распозна-
 нія сходства. Такое вспомогательное средство
 представляетъ изоморфизмъ. Изоморфизмомъ
 же называется способность тѣлъ, частицы
 которыхъ составлены изъ одинаковаго числа ато-
 мовъ, одинаково-расположенныхъ, кристал-
 лизоваться въ торжественныя или сходныя
 формы. Кристаллизациа же свойственна вся-
 кому элементу, при чемъ тѣ геометрическія
 формы, которыя образуются при этомъ про-
 цессѣ, бываютъ крайне разнообразны, образуя
 однако 5 типичныхъ формъ. Кристалоъ изомор-
 физма можно привести хлористыя соединенія
 натрія и калия, которыя кристаллизуются
 въ формы правильной системы, характери-
 зующейся тремя равными и взаимно-пер-
 пендикулярными осями. Эти двѣ соли выкри-
 сталлизуются изъ растворовъ въ кубы,
 но такимъ образомъ, что каждый кристаллъ
 заключаетъ только или KCl , или $NaCl$, но
 никакъ не обѣ соли вмѣстѣ; такое явленіе

называется неполным изоморфизмом.

Полный же изоморфизм характеризуется тем, что каждый кристалл будет заключать въ себя оба кристаллизующихся соли, при чем количество одной относительно другой может быть крайне разнообразно.

Примером такого явления можно привести двойные соли, между прочим, квасцы. Обыкновенные, алюминіевые, квасцы въ составъ своемъ выражаются формулой:



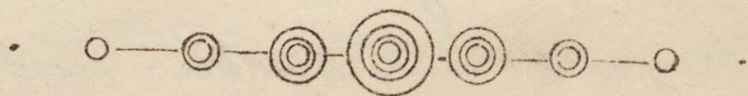
На подобномъ соединеніи можно ясно показать сходство природы элементовъ; именно, оказывается, что можно получить одинаковыя кристаллическія формы квасцовъ, если замѣстятъ К его аналогами, Li, Na или также радикальной группой NH_4 , аммоніемъ, играющимъ роль основанія; на мѣсто же S можно поставить Se, Fe или Cr, а алюминій замѣняется другимъ сходнымъ съ нимъ элементомъ; и во всѣхъ этихъ случаяхъ кристаллы будутъ имѣть одну и ту же фор-

или RO_3 и седьмая — R_2O_7 , т. е. каждая группа въ высшихъ кислородныхъ соединенияхъ отличается отъ типа предыдущей группы на атомъ кислорода. Чтобы привести примѣры, обратимся къ послѣднимъ четыремъ группамъ, большинство членовъ которыхъ уже изучено нами; такъ, углеродъ образуетъ соединеніе CO_2 , P — P_2O_5 , членъ шестой группы I даетъ соединеніе IO_3 , и наконецъ галмоидная группа даетъ окислы типа R_2O_7 , хотя и мало постоянны; напримѣръ, соединеніе I съ O , ангидридъ іодной кислоты, имѣетъ составъ I_2O_7 . Такимъ образомъ законность кислородныхъ соединеній легко обнаруживается при разсмотрѣніи состава высшихъ окисловъ: она заключается въ томъ, что съ возвышеніемъ атомнаго вѣса увеличивается способность элементовъ присоединять большее количество кислорода.

Относительно же водородныхъ соединеній мы замѣчаемъ обратное. Первые три группы почти не соединяются съ H , и, если и есть соединенія, то они, во-первыхъ, крайне не постоянны, во-вторыхъ, представляютъ какъ-бы сплавъ элемента съ H . Начиная же съ четвертой группы, мы уже обнаруживаемъ прочныя соединенія, при чемъ шестая группа даетъ соединеніе типа RH_4 , на-
 Корг. химія Листъ 2.

рия не соответствовали ни одному изъ всѣхъ из-
 вѣстныхъ элементовъ. Эта линія была обнаружена
 въ первый разъ въ солнечномъ спектре, и, такъ какъ
 для нея не было найдено представителъ на землѣ,
 назвали элементъ, дающій эту линію, гелиемъ, а ли-
 нію обозначили D_3 . Но теперь при изслѣдованіяхъ нѣ-
 которыхъ минераловъ, напримѣръ: клевеита, брѣгерита,
 уранинита и другихъ, оказалось, что спектры выдѣляемыхъ
 ими газовъ имѣли характерную желтую линію D_3 ,
 показывая этимъ, что испытуемый газъ заключалъ
 гелий. Въ некоторыхъ минералахъ гелий находился
 вмѣстѣ съ аргономъ, но отдѣлить его отъ послѣдняго
 пока нѣтъ возможности, такъ какъ свойства аргона
 еще не изучены, а потому отыскивали минералъ, кото-
 рый бы заключалъ въ составѣ своемъ гелий, хотя бы въ
 сопровожденіи водорода и кислорода, удаление которыхъ
 не составляетъ труда. Такимъ минераломъ ока-
 зался клевеитъ, и изъ него профессоръ Рамзай полу-
 чилъ около 30 куб. сант. гелия. Операция отдѣленія
 его вполне сходна съ добываніемъ аргона. Плот-
 ность гелия лордомъ Рамзеемъ вычислена въ 2,181.
 Что же касается молекулярнаго состава гелия, то

при применении формулы Клаузиуса оказалось, что
 гастица гелия Болзена занимать один атомъ,
 а поэтому атомный вѣсъ выражается числомъ 4,4.
 Элементъ съ такимъ атомнымъ вѣсомъ Болзена
 попадаетъ въ первый рядъ періодической системы, въ
 которомъ находится лишь одинъ элементъ, Н.
 По свойствамъ же гелий отчасти сходенъ съ аргономъ:
 онъ также индифферентно относится къ большин-
 ству химическихъ реагентамъ, но только по
 растворимости въ водѣ отличается отъ аргона:
 въ то время какъ послѣдній растворяется доволь-
 но значительно, гелий наоборотъ по малой раство-
 римости превосходитъ даже водородъ. Въ периоди-
 ческой системѣ его слѣдуетъ тоже помѣстить въ
 восьмую группу, хотя это нѣсколько гадательно,
 такъ какъ вследствие трудности его получения
 и малой сравнительно распространенности въ
 природѣ, онъ почти совсѣмъ не изслѣдованъ, и
 химическую природу его выяснить лишь будущее.



ТЕРМОХИМІЯ.

Намъ извѣстно, изъ многихъ фактовъ, что два какихъ-нибудь химическихъ тѣла не могутъ соединиться безъ участія внешней силы, обуславливающей эту реакцію, и разъ соединившись, такое тѣло, будучи предоставлено самому себѣ, сохраняетъ свой составъ и свойства, опять таки до вмешательства внешней силы.

Чтобы составить себѣ представленіе о ходѣ химическихъ явленій, необходимо обособить ту силу, которая производитъ эти химическія явленія. Эту силу, являющуюся причиной химическаго взаимодействия, называютъ химическимъ сродствомъ. Этими химическими сродствами обладаютъ все индивидуумы, такъ какъ послѣдніе все между собой реагируютъ, при чемъ проявленіе этой силы между взятыми элементами при обыкновенныхъ условіяхъ (напр., при температурности продуктовъ реакціи) всегда бываетъ одинаково, что и дамо поводъ считать эту силу постоянной. Если же мы заставимъ соединяться какой-нибудь элементъ съ нѣсколькими другими, то замѣтимъ, что въ

анномъ случаѣ проявленіе химическаго сродства не будетъ одинаково: при соединеніи съ однимъ элементомъ проявленіе это будетъ больше, чѣмъ съ другимъ. Напримеръ, уголь можетъ вытѣснить нѣтъ изъ ея солей, и сама въ свою очередь вытѣсняется цинкомъ. Это явленіе объясняется лишь неодинаковостью силы сродства между взятыми элементами. При накаливаніи угольной руды съ углемъ получается металлическая уголь, что указываетъ на то, что уголь имѣетъ больше сродства къ кислороду, нежели уголь, которую онъ и вытѣсняетъ; точно также при кипяченіи сала съ пѣдкимъ натремъ получаютъ мыло и глицеринъ, благодаря лишь тому, что пѣдкій натръ, какъ болѣе сильное основаніе, чѣмъ глицеринъ, выдѣляетъ этотъ послѣдній изъ его соединений, каковыми являются природныя жиры и жирныя масла (это есть глицериновые эфиры жирныхъ кислотъ: стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и другихъ). Наконецъ вдыханіе нашимъ организмомъ кислорода и выдыханіе углекислоты и воды, — все это указываетъ намъ на неодина-

новость обладания химическими свойствами. Эти представления о природе химических процессов имеют таким образом в себе весьма много неясного и вызывают различные попытки для более точного выяснения и даже для измерения природы химического свойства. Предсказание реакций, в смысле их хода, — вот результат, который следует ожидать от развития тех приемов, которые давали бы возможность судить о химическом свойстве. Подобные попытки делались с давних времен. Так, еще в XVIII столетии Бергман пытался составить „таблицы свойства“, в которых расположились по одну сторону основания, по другую — кислоты, но таким образом, что вверху стояли наиболее сильные химические индивидуумы. Но эта попытка оказалась неудачной, так как явилось много необъяснимых противоречий, в силу чего в конце концов пришлось отказаться от этих таблиц. Как оказывается, эти последние правильно выражают степени свойства лишь к одному какому-нибудь

элементу; если же взять другое тело, то шь приходится измѣнить, вслѣдствіе чего пришлось бы составить громадное число подобныхъ таблицъ; при томъ оказывается, что послѣднія вѣрны для реакцій мокрой путели, но не применимы для реакцій, происходящихъ сухой путели. Главнѣе же неудобство этихъ таблицъ состоитъ въ томъ, что они нередко приводятъ къ ложному заключенію. Для примѣра предположимъ, что имѣемъ систему четырехъ элементовъ К, Н, С и В, но при такихъ условіяхъ, что они могутъ реагировать между собой. Въ таблицѣ сродства указано, что К энергичнѣе Н, а С энергичнѣе В, а поэтому по правилу Бергана эти элементы должны образовать соединенія КС и НВ; на дѣлѣ же оказывается, что въ результатъ взаимодѣйствія получаются КВ и НС. Такимъ образомъ попытка Бергана найти законность относительныхъ величинъ сродства не привела къ чему и вопросъ о способѣ измѣренія этой силы долгое время оставался открытымъ.

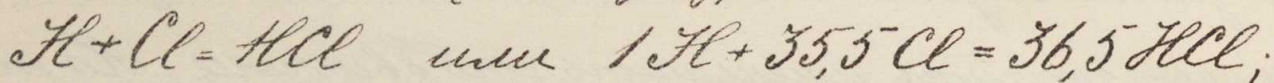
Только въ 50^{хъ} годахъ нынѣшняго столѣтія къ которымъ ученые обратили вниманіе на фактъ, почему-то раньше упущенный изъ виду; это — то тепло, которое сопровождаетъ каждую реакцію. Тогда же изъ опытовъ выяснилось, что хим.

химическія реакціи очень тѣсно связаны съ тепловыми явленіями, т. е. теплота не только является лишь причиной, но обыкновенно и слѣдствіемъ химическихъ реакцій, при чемъ теплота или развивается, или расходуется. Разсматривая тепловой эффектъ различныхъ реакцій, замѣтимъ, что не всегда выделяется одно и то же количество тепла, и это и послужило къ возникновенію взгляда на это проявленіе энергии, какъ на измѣримое средство химическаго сродства. Тогда явились попытки установить методы для измѣренія теплоты, сопровождающей реакцію, попытки, которыя долго не имѣли успѣха, пока Бертелло и Томсенъ не установили основныхъ положеній или теоремъ, которыя сразу выдвинули эти попытки изъ области догадокъ на реальную почву, образовавъ этимъ новый отдѣлъ химіи, термохимію, занимающуюся изслѣдованіемъ зависимости между химическими и тепловыми явленіями.

Прежде чѣмъ перейти къ изложенію основныхъ теоремъ термохиміи, необходимо упомянуть о современномъ взглядѣ на сущность теплоты, о тѣхъ единицахъ, которыя приняты для измѣренія этого физическаго явленія, и наконецъ о методѣ самаго измѣренія.

Методъ измѣренія количества тепла,
 выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ.
 Теплота, согласно съ механической теоріей тепла, есть
 ниско иное, какъ особый видъ движенія матеріи или
 точнѣе частицекъ матеріи; поэтому нагревать
 тело значитъ увеличивать движеніе его частицъ, охлаж-
 дать его — значитъ уменьшать это движеніе. Но такъ
 какъ при всякомъ движеніи затрачивается нѣкоторая
 работа, то слѣдовательно работа движущаяся
 молекулы и выражается количествомъ тепла.
 Итакъ, тепло, какъ результатъ работы, можетъ
 служить измѣрительнымъ средствомъ ее, а слѣдовательно
 и той энергіи, которая производитъ такую работу.
 За единицу тепла принята калорія т.е. такое ко-
 личество тепла, которое поглощается граммомъ воды,
 при нагреваніи отъ 0° до 1° . Но количества калорій,
 которыя вступаютъ въ термометры, нѣсколько раз-
 нятся отъ количества наблюдаемыхъ при этомъ
 физическихъ калорій: дѣло въ томъ, что если высчитать
 калоріи относительно одинаковыхъ количествъ веществъ,
 то числа калорій для этихъ элементовъ будутъ не
 сравнимы, что можетъ привести къ ошибочнымъ

законченія. Такъ, если бы мы опредѣляли термическія соотношенія для H и Cl , взявши ихъ въ одинаковыя количества, то найденныя термическія числа были бы не сравнимы, такъ какъ въ реакціи участвовали бы не взятыя количества, а лишь количества, вытекающія изъ уравненія:

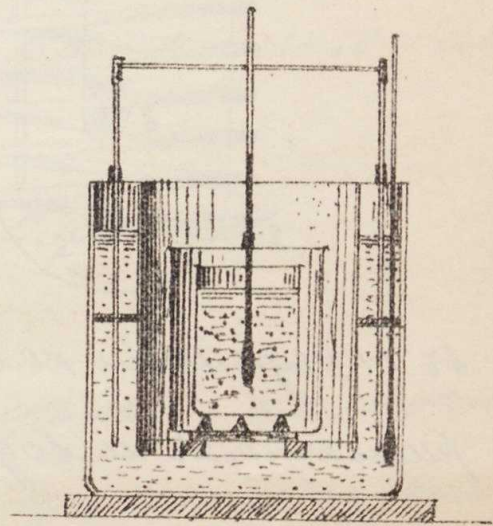


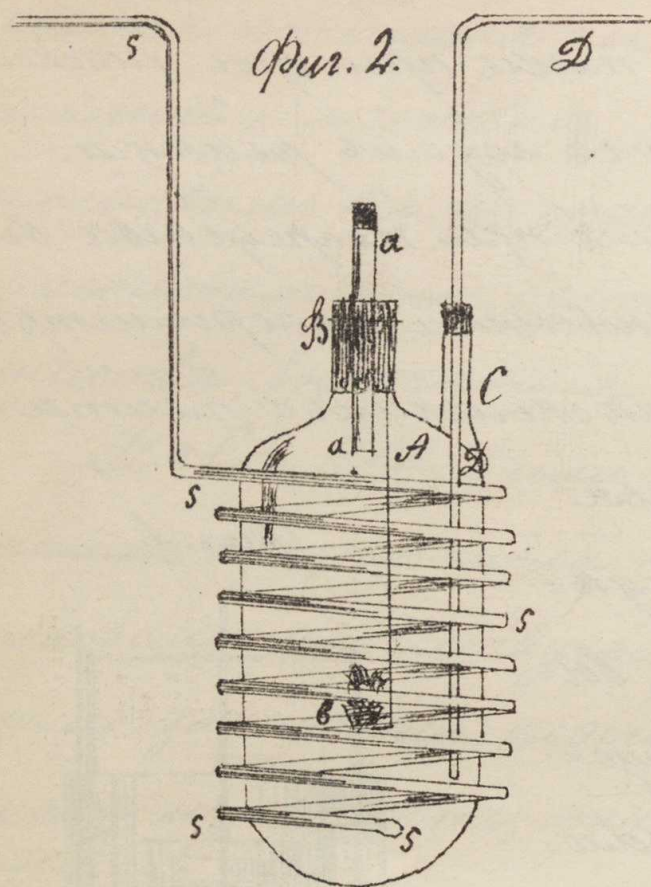
такимъ образомъ числа калорій, отнесенныя къ одинаковому количеству вещества, приведемъ бы къ ложному законченію; поэтому въ термометрии эти числа измѣняютъ, относя ихъ къ атомнымъ весамъ. Но такъ какъ эти числа можно считать верными лишь въ тысячахъ, то и ввели для сокращенія большую и малую калорію, при чемъ послѣдняя равна одной тысячной части большой калоріи, которая обозначается черезъ C , а малая — черезъ c . Послѣдняя же представляетъ собой количество тепла, потребное для нагреванія одного кубическаго сантиметра воды на одинъ градусъ.

Приборы, которые употребляются при термическихъ измѣдованіяхъ, ни чѣмъ почти не отличаются отъ приборовъ, применяемыхъ при калори-

метрии, откуда они и получили свое название „калориметры“. Въ термодинамике такіе приборы нѣсколько видоизмѣняются сообразно съ ходомъ реакціи. Такъ, если реакція происходитъ при посредствѣ воды, то употребляется обыкновенный калориметръ, (фиг. 1), который состоитъ изъ несколькихъ металлическихъ сосудовъ, вставляющихся другъ въ друга. Если же опредѣляютъ количество теплоты, выделяющейся при сгораніи вещества, то употребляется калориметръ, изображенный на фиг. 2; это есть взвѣшиваемая тонкая колба А. Горло В закрывается пробкой, сквозь которую проходитъ небольшая, но довольно широкая трубка а; черезъ эту приспособленную бросаютъ кусочки вещества въ чашечку в, которая прикреплена на проволоку и въ которой происходитъ горѣніе. Во второе горло С пропущена газо-приводящая трубка Д. Продукты сгоранія отводятся черезъ трубку Е, которая, начинаясь внизу колбы, окружается е винтообразно.

Фиг. 1.





Это делается для того, чтобы теплота, уносимая продуктами сгорания, успела бы передаться окружающей воде, в которой находится весь прибор. Загорание производится электрическим током. Что же касается метода измерения выделяющегося тепла, то онъ состоитъ

въ опредѣленіи количества тепла воспринятого калориметромъ и водой; но, не смотря на точность, сообщаемую при этомъ, работахъ, часть теплоты все-таки передается воздуху; поэтому прежде вводились поправки на эту потерю, которая быль лишь приблизительно верна; Толсенъ для избежанія этого предлагаетъ слѣдующій методъ: сначала съ реакціей производятъ предварительный опытъ, наблюдая на сколько градусовъ повышается температура прибора: положимъ, она повышается на 2° . Тогда вливаютъ въ калориметръ

воду, температура которой ниже комнатной на 1° ; поэтому первую поправку опыта приборъ будетъ отнимать теплоту отъ атмосферы, а во второй — отдавать; и, если эти потери теплоты и не избѣгаются, то все-таки будетъ введена до минимума. Полученныя числа калорій почти всегда имѣютъ большую величину, и при томъ, въ виду нѣкотораго несовершенства метода, въ три лишь въ тысячу; поэтому мы всегда будемъ употреблять большія калоріи.

Основные положенія термомии.

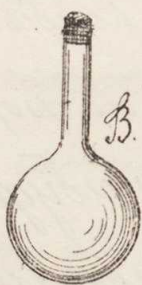
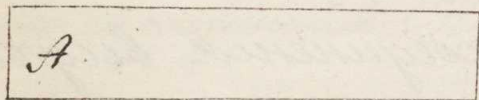
Измѣненія энергій, состоящія въ выдѣленіи или поглощеніи тепла, составляютъ характерную черту каждаго химическаго взаимодействия. Смотря по тому, выдѣляется-ли или поглощается теплота — различаютъ реакціи экзотермическія и эндотермическія.

Экзотермическими реакціями называютъ реакціи, происходящія съ выдѣленіемъ тепла; наоборотъ, реакціи, поглощающія тепло, называются эндотермическими. Большинство реакцій относится къ первой категоріи; многія изъ нихъ могутъ иногда про-

исходитъ при непосредственномъ соприкосновеніи, какъ это мы видимъ на соединеніи газообразныхъ сульфидовъ H_2S и NH_3 , дающихъ NH_4S . Это явленіе составляетъ первое основное положеніе термодинамики, которое Бертелло формулируетъ такъ: только тѣ реакціи идутъ сами собой, при которыхъ выделяется тепло; реакціи же, при которыхъ тепло поглощается, могутъ идти лишь при помощи посторонней энергіи. Но правило это вѣрно лишь въ прямомъ смыслѣ, такъ какъ обратное заключеніе можетъ быть и не справедливо: далеко не всѣ экзотермическія реакціи идутъ сами собой, безъ участія посторонней силы; большинство этихъ реакцій требуетъ предварительной затраты энергіи, въ какой-нибудь формѣ тепла, электричества, свѣта или механической работы. Такъ, мы знаемъ, что смесь H и Cl для начала взаимодѣйствія должна быть подвергнута дѣйствию свѣтовыхъ лучей или электрическаго тока. Это объясняется тѣмъ, что все элементы въ свободномъ состояніи образуютъ молекулы; и прежде чѣмъ они должны будутъ реагировать, эти молекулы должны непременно разъединиться

на атомы; и хотя сила, затрачиваемая на это разделение, не велика, однако требуется некоторое напряжение энергии. Это напряжение иногда можно вычислить количественно, но в некоторых случаях можно определить лишь качественно. Так, например, следующий опыт указывает на существование световой энергии и на затрату ее для вызова реакции. Известно, что смесь равных объемов H и Cl при действии световых лучей взрывается; если же эту смесь

фиг. 3.



разбавить каким-нибудь индифферентным газом (например, азотом или углекислотой), то можно достигнуть того, что смесь будет превращаться в соединение крайне медленно, так что довольно трудно будет заметить ход реакции. Для доказательства этого производят следующий опыт: берут длинную стеклянную трубку A (фиг. 3), наполненную смесью H и Cl , которая разбавлена углекислотой, и поливают ее таким образом, чтобы лучи света проходили сквозь всю трубку. По другую сторону трубки располагают колбу B , наполненную неразбавленной взрывчатой смесью H и Cl , таким образом, чтобы лучи, пройдя трубку, падали бы на нее. Оказывается, что смесь в колбе взрывается лишь по прошествии некоторого времени;

Неорг. химия

это объясняется тем, что световые лучи при прохождении трубки заставляют находящуюся в ней смесь реагировать и затрачивают на это действие свою энергию, так что эти лучи, выходя из трубки, уже не в состоянии дать толчок для хода реакции. Когда же соединение в трубке произойдет, то лучи уже не будут затрачивать своей энергии, которая и произведет реакцию в колбе.

Второе основное положение Бертелло формулируется так: если при образовании какого-нибудь соединения выделилось некоторое количество тепла, то при разрушении его скроется точно такое же количество тепла. Как следствие из этого можно вывести заключение, что, чем больше выделилось тепла при образовании какого-нибудь соединения, тем больше это последнее прочнее, хотя это несколько неопределенно, так как о прочности соединений мы можем судить лишь по их сопротивлению разрушающим силам.

Чтобы проверить второе положение термодинамики, приведем следующий пример: при соединении двух элементов, Na и Cl выделяется +97С; при соединении же H с Cl выделяется +22. Если же мы получим тот же NaCl, соединяя HCl с Na, по уравнению:

$$\text{HCl} + \text{Na} = \text{NaCl} + \text{H},$$

то оказывается, что при этом выделяется лишь +75С.

т.е. на $+22^{\circ}\text{C}$ меньше. Новъ этой реакціи мы упустили изъ виду тотъ фактъ, что HCl , выделяемая при своемъ образованіи $+22^{\circ}\text{C}$, при разрушеніи поглощаетъ это количество и такимъ образомъ уменьшаетъ термическое число всей реакціи на эти 22°C . Второе положеніе даетъ намъ возможность вычислить теплоту образованія такимъ тѣмъ, непосредственное соединеніе которыхъ невозможно. Для примѣра найдемъ термическое число для образованія углеводороднаго соединенія, CH_4 , метана или болотнаго газа; если мы будемъ сжигать этотъ газъ, при чемъ продуктами сгоранія будутъ углекислота и вода, то оказывается, что одинъ граммъ CH_4 выделяетъ $+13^{\circ}\text{C}$; но это термическое число необходимо будетъ отнести къ частичному вѣсу, а для этого поступаютъ такъ: число калорій, полученное для 1 грамма вещества, умножаютъ на частичный вѣсъ его и получаютъ число, отнесенное уже къ частицѣ; въ данномъ случаѣ $+13^{\circ}\text{C}$ надо умножить на 16 (частичный вѣсъ CH_4), откуда мы получимъ $+208^{\circ}\text{C}$. Разсматривая теперь количество тепла сгоранія отдельно для C и H , мы получимъ, что 1 граммъ углерода выделяетъ $+8^{\circ}\text{C}$, а граммъ H выделяетъ $+34^{\circ}\text{C}$. Но такъ какъ для образованія частицы CH_4 вступаетъ въ реакцію 12 вѣсовыхъ частей углерода и

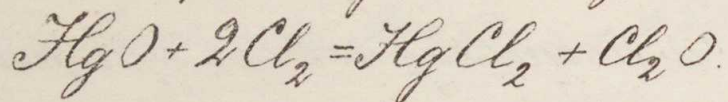
4 части Н, то следовательно атомъ углерода разовветъ $12 \times 8 = +96C$, а 4 Н выдѣляетъ $4 \times 34 = +136C$, и вместе (С+Н₄) должны выдѣлить $96 + 136 = +232C$. Но у насъ было вычислено раньше, что только выдѣляется +208C.

Недостающее же число +24C мы должны приписать количеству тепла при разрушеніи частицы СН₄. Цѣлый рядъ такихъ фактовъ привелъ къ заключенію, что количество тепла, выдѣляющагося при соединеніи, будетъ постоянно, не смотря на то, произойдетъ ли эта реакція непосредственно или будетъ проходить нѣсколько стадій образованія. Такъ, все равно, сгоритъ ли атомъ углерода прямо въ СО₂ или сначала образуется СО, а затѣмъ уже СО₂; тепловой эффектъ будетъ одинъ и тотъ же: опытъ показалъ, что (С+О₂) выдѣлитъ +96C; (С+О) = +28C и (СО+О) = +68C; сумма послѣднихъ двухъ чиселъ дастъ первое число, что и подтверждаетъ наше предположеніе.

Третье и самое главное положеніе термодинамики носитъ названіе принципа наибольшей работы, который состоитъ въ томъ, что всякая химическая реакція, совершающаяся безъ посредства посторонней энергіи, стремится къ образованію такой системы тѣлъ, которая при этомъ выдѣляетъ

наибольшее количество тепла. Действительно, можно, а priori, сказать, что в такой системе тепла не будет энергии, и поэтому новыя превращений ожидать уже нельзя. Если же в системе выделилось не все тепло, то легко может случиться, что полученные соединения перейдут в такие, образование которых выделит уже все тепло. Следующий схематический примеръ легко поясняетъ этотъ принципъ: положимъ, что мы имеемъ четыре элемента, А, В, С и D при такихъ условіяхъ, что они могутъ соединяться попарно т.е. возможны комбинаціи: 1) $AB + CD$; 2) $AC + BD$; 3) $AD + BC$; по принципу наибольшей работы въ результатъ получается такая пара, которая выделитъ наибольшее количество тепла. Положимъ, что соединеніи AB выделяетъ $+80^\circ$; $(CD) = -10^\circ$; $(AC) = +40^\circ$; $(BD) = +20^\circ$; $(AD) = +30^\circ$ и $(BC) = +20^\circ$; тогда первая комбинація системы выделитъ $+70^\circ$; вторая $= +60^\circ$; третья $= +50^\circ$; такимъ образомъ въ результатъ должна получиться первая комбинація $AB + CD$, какъ выделившая наибольшее количество тепла, что действительно и подтверждается на опытъ. Какъ примеръ образования изъ которой системы въ присутствіи

эндотермической реакціи приведемъ реакцію получения окиси хлора, Cl_2O ; оно происходитъ по уравненію:



Если мы подставимъ сюда термическія числа, то получимъ, что вся система выдѣлитъ положительное число калорій. Соединеніе ($\text{Hg} + \text{O}$) выдѣляетъ $+31^\circ\text{C}$, но такъ какъ это тѣло здѣсь разрушается, то термическое число войдетъ въ уравненіе съ минусомъ; образующаяся HgCl_2 выдѣляетъ $+63^\circ\text{C}$, а окись хлора -15°C , и въ результатѣ все-таки будетъ нѣсколько положительныхъ калорій, не смотря на то, что при этомъ образуется эндотермическое тѣло. Что же касается всякихъ вообще эндотермическихъ тѣлъ, которыя Берттелло назвалъ взрывчатыми, то, если ихъ нагревать, будетъ происходить разложение, при чемъ оно пойдетъ сразу по всей массѣ. Это явленіе объясняется тѣмъ, что атомы находятся въ болѣе или менѣе неустойчивомъ равновѣсіи, изъ котораго они могутъ переходить, производя теплоту, въ новое, болѣе устойчивое состояніе равновѣсія. Таковы, наприкладъ, соединенія азота съ галмоидами, выше приведенная окись хлора, Cl_2O и пр. Но не всегда эндотермическое тѣло разлагается со взрывомъ, а это бываетъ тогда, если данное тѣло

разрушается не на атомы т.е. на составные элементы, но переходит въ тѣло другого состава. Такъ, бертолетова соль, $KClO_3$, тѣло эндотермическое, выделяетъ $-2,5C$, не взрываетъ, если его нагревать, но теряетъ некоторое количество кислорода и переходитъ уже въ два экзотермическихкихъ тѣла, KCl и $KClO_2$; какъ извѣстно, эта реакція применяется для получения кислорода.

Приложенія основной термодинамики къ изслѣдованію химическихъ явленій.

Въ той описательной химии, курсъ которой нами уже пройденъ и гдѣ было изучено большое число реакцій съ ихъ условіями, нередко оставалось невыясненнымъ, почему именно реакція идетъ въ это направленіе, а не въ какое-нибудь другое, и причина этого явленія тамъ не разбиралась. Термодинамика же при помощи своихъ положеній разъясняетъ причину подобныхъ фактовъ, давая возможность не только знать ходъ реакцій съ ихъ продуктами, но и осмысленно понимать и даже заранее предугадать весь результатъ реакцій. Уже въ началѣ своего существованія она разъяснила нѣсколько реакцій, которыя прежде считались

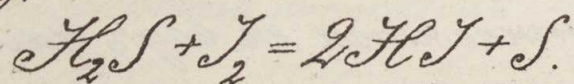
лись необъяснимыми. Для примера мы рассмотрим реакцию между теми четырьмя элементами, K , H , Br и Cl , система соединений которых противоречила таблице сродства Бергмана, благодаря чему она и была отброшена. Какъ раньше было упомянуто, при условиях реакции, возможны две комбинации: 1) $KBr + HCl$ и 2) $KCl + HBr$. Для определения системы, доказывающей быть въ результатъ опыта, подставимъ термическія числа: образование $(K + Br)$ выдѣляетъ $+100^\circ C$; $(H + Cl) = +22^\circ C$; $(K + Cl) = +105^\circ C$ и $(H + Br) = +9^\circ C$. Тогда первая система выдѣлитъ $+122^\circ C$, вторая $= +114^\circ C$ откуда видно, что въ результатъ получается $KBr + HCl$, и действительно этотъ теоретическій выводъ подтверждается опытомъ. Выведенныя изъ опыта величины заключаютъ въ себѣ большую часть вліянія тѣхъ различныхъ условій, которыя сопровождаютъ опытъ, какъ-то: потеря тепла черезъ лучеиспусканіе, раствореніе вещества въ водѣ, перемѣна агрегаций и тому подобное, — и поэтому сами по себѣ эти числа не могутъ служить мѣрою для опредѣленія степени химическаго сродства между взятыми телами, если не принять во вниманіе все источники

тепла. Изъ всѣхъ этихъ условий громадное значеніе имѣетъ вода, такъ какъ почти всѣ реакціи происходятъ въ присутствіи ея. Мы, наприимръ, знаемъ, что NaCl и Na_2O относятся къ водѣ далеко не одинаково: изъ раствора NaCl мы можемъ удалить всю воду, но NaHO (соединеніе Na_2O съ H_2O) не отдаетъ ея ни при какомъ нагреваніи. То же относится и къ газамъ: некоторые изъ нихъ, наприимръ O и H , растворяясь въ водѣ, снова при нагреваніи выдѣляются изъ нея, тогда какъ другіе, въ родѣ HCl , не выдѣляются воды, но перегоняются, образуя постоянный гидратъ. Это указываетъ на то, что вещества, подобныя Na_2O , NaHO , HCl и пр., относятся къ водѣ не просто, какъ къ растворителю, а соединяются съ ней химически, образуя прочныя соединенія. Такимъ образомъ, имѣя въ системѣ подобныя вещества, необходимо принимать во вниманіе и количество тепла, выдѣляющагося при раствореніи этихъ тѣлъ. Дѣйствительно, многія химическія реакціи становятся понятными лишь послѣ того, какъ мы примемъ въ расчетъ теплоту растворенія взятыхъ веществъ въ водѣ. Хорошимъ примѣромъ для вышесказаннаго можно привести способъ добыванія іодоводорода; этотъ способъ

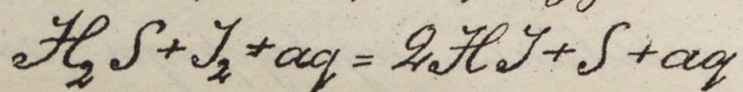
Георг. Лимія

Листъ 6.

ний получается, если разбалтывать в воде iod и через эту смесь пропускать сероводород; тогда реакция идет по уравнению:



Если мы не примем во внимание отношение всего H_2S к I_2 к воде, то реакция покажется нам невозможной. Подставляя термические числа, мы также получим противоречие: действительно, разрушение частицы H_2S сопровождается выделением $-4,5^\circ\text{C}$, а образование iod выделяет -12°C , а такой вид реакции согласно с положением термическим является абсурдом. Явление это объясняется следующим образом: хотя по подстановке термических чисел и выходит, что реакция не должна идти, однако в водном растворе она происходит, потому что тут имеется условие для отделения тепла. Условие это состоит в растворении отделивающегося iod в воде. Этого тепла вполне достаточно для того, чтобы реакция шла на экзотермическую и могла уже происходить по уравнению, которое преобразуется в



гдѣ знакъ aq означаетъ, что въ реакціи принимаетъ участіе масса воды свыше того количества, которое дѣйствуетъ растворяющимъ образомъ. Если подставить термическія числа растворенія, то для $(H_2S + aq)$ получается $+4,7^\circ$, а для $2(HI + aq)$ будетъ $+38^\circ$. Отсюда мы выводимъ заключеніе, что эта реакція идетъ исключительно въ слѣдствіе сильнаго стремленія HI къ растворенію въ водѣ, а затѣмъ и обратное заключеніе, что въ отсутствіе воды реакція пойдетъ въ другое направленіе: такъ, пропусканіе H_2S черезъ растворъ іода въ спиртъ, хлороформъ или сіроуглеродъ не вызываетъ образованія HI , если же дѣйствовать іодоводородомъ на стѣнный цвѣтъ, то выделяется H_2S . Такимъ образомъ разлнское отношеніе стѣнистаго водорода къ іоду при обыкновенной температурѣ есть слѣдствіе одной и той же причины, а именно термическаго эффекта, сопровождающаго реакцію или взаимодѣйствія. Но особенный интересъ представляетъ реакція воздѣйствія хлора на H_2O , такъ какъ въ первое время она приводилась какъ противорѣчіе принципу наибольшей работы. Дѣйствіе хлора на воду

выражается формулой: $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$,
и, если сюда подставить термическія числа, то
оказывается, что въ результатѣ будетъ эндотерми-
ческая реакція ($-68C + 44C = -24C$), которая не мо-
жетъ идти при обыкновенныхъ условіяхъ; но, если
принять во вниманіе растворимости въ водѣ, то
оказывается, что мы имѣемъ дѣло съ экзотермической
реакціей; при раствореніи ($HCl + aq$) выдѣляется $+17C$,
а ($Cl + aq$) $= -3C$; подставляя ихъ въ уравненіе, по-
лучимъ $-68C - 6C + 44C + 34C = +4C$. Вслѣдствіе не-
большой величины тепловаго результата реакція
идетъ очень медленно. Такимъ образомъ то, что
прежде считалось противорѣчіемъ законамъ терми-
ки, въ настоящее время подтверждаетъ пра-
вильность этихъ основныхъ положеній.

Теперь рассмотримъ интересный въ практичес-
комъ отношеніи вопросъ о разлагающемъ дѣйствіи
металловъ на воду. Такъ, известно, что нѣкоторые
металлы разлагаютъ воду при обыкновенной тем-
пературѣ, другіе — при нагреваніи, а третьи и
совсѣмъ не разлагаются. Это разлуженіе воды ме-
таллами заключается собственно въ томъ, что

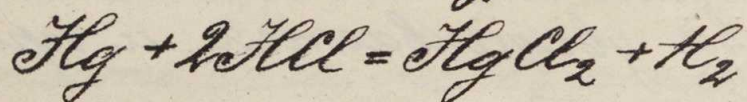
последние окисляются на счет кислорода воды. Отсюда вытекает заключение, что те металлы будут разлагать воду, у которыхъ теплота образования окисла больше теплоты образования воды ($H_2 + O = 34,5^\circ$). Такъ намъ уже известно, что термическія числа окисловъ Na и K значительно превышаютъ теплоту образования H_2O , а поэтому эти металлы разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ. Тѣ же металлы, окислы которыхъ при образовании выделяютъ количество тепла, немножко превышающее термическое число для воды, разлагаютъ H_2O лишь при нагреваніи, и, тѣмъ значительнѣе разница тепловыхъ количествъ, тѣмъ больше требуется нагревать для этого разложения. Къ такимъ металламъ относятся Zn, Sn, Fe и Cd. Объясненіе такого разложения заключается въ томъ, что при дѣйствіи высокой температурѣ въ реакціи принимаетъ участіе и посторонняя энергія въ видѣ постоянного притока теплоты извне, да и кромѣ того вода будетъ находиться въ парообразномъ состояніи, въ которомъ теплота образования ее будетъ уже $+24^\circ$. Иногда эти металлы разла-

гидратъ воды и при обыкновенной температурѣ, но тогда необходимо присутствіе кислотъ: причина этого явленія заключается въ томъ, что реакція между окислами металловъ и кислотами сопровождается всегда значительнымъ выдѣленіемъ тепла; благодаря этому увеличивается общій тепловой эффектъ, а при такихъ условіяхъ разложеніе будетъ возможно. Некоторые металлы (Zn и Fe) разлагаютъ воду, будучи въ мелкораздробленномъ состояніи. Третій родъ окисловъ металловъ характеризуется термическимъ числомъ, значительно меньшимъ передъ термическимъ числомъ H_2O ; поэтому такие металлы (Cu , Hg и Ag) вовсе не разлагаютъ воды ни при нагреваніи, ни при участіи кислотъ. Если же въ послѣднемъ случаѣ и происходитъ окисленіе металловъ, то это происходитъ на счетъ кислорода кислоты, на что указываетъ выдѣляющіеся продукты распада кислоты: $3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$.

Почти всѣ реакціи, которыя мы излагали, становятся объяснимыми и понятными по приложенію къ нимъ принциповъ термодинамики, но есть еще

одинъ отдѣлъ реакцій, недостаточно изслѣдован-
 ный, въ которомъ могутъ встрѣгаться факты, какъ-
 бы противорѣчащіе принципамъ термодинамики,
 но эти недоразумѣнія при дальнѣйшемъ разви-
 тии этой науки несомнѣнно разъяснятся. Этотъ
 отдѣлъ есть отдѣлъ диссоціирующихъ реакцій.
 Диссоціаціей же называется неполное разложе-
 ніе вещества подъ вліяніемъ температуры. Если
 мы станемъ нагревать тѣло, способное разла-
 гаться на газы, и дойдемъ до нѣкоторой тем-
 пературы, когда начинается разложение, то
 только нѣкоторая доля вещества разлагается,
 другая же часть остается неизмѣненной; если же
 температура возвышается, то количество разло-
 женнаго вещества увеличивается, и при томъ
 каждой опредѣленной температурѣ отвѣчаетъ
 свое отношеніе между разложеннымъ и непроти-
 выленнымъ веществомъ, пока температура не дойдетъ
 до той, при которой сложное тѣло вполне распа-
 дается. Температура, при которой
 начинается диссоціація, для различныхъ тѣлъ
 различна; напримеръ, HCl начинаетъ диссоцииро-

вать при 1000° ; а $HgCl_2$ уже при 350° . Это такое диссоциация с точки зрения термодинамики и отсюда зависит ее начальная температура. Нам же пока неизвестно, но мы можем сказать, что между ней и теплотой образования вещества нет никакой зависимости. Поэтому, при тех условиях опыта, может вкратиться ошибка, именно, при определении направления реакции. Для примера приведем следующее: Бертелло, повторяя опытами принцип наибольшей работы, стал действовать на металлическую ртуть хлороводородом в надежде получить хлорную ртуть (сулему) и водород; при подстановке термических чисел в уравнение



эта реакция оказывается экзотермической, и должна была бы идти при обыкновенных условиях. Но как думь выяснилось, что при этом необходимо нагревание до 300° , и для этого Бертелло запаивал в трубку небольшое количество ртути и хлороводорода. Но оказалось, что реакция эта не идет до конца, так что в ре-

результатъ получается сразу четыре тѣла: Hg , HCl , H
 и $HgCl_2$. Мало того, опытъ показалъ, что возможны и
 обратная реакція: именно, при пропускании во-
 дорода надъ нагрѣтой $HgCl_2$ получается HCl и
 Hg . Поэтому реакція, какъ-бы, не подчиняется прин-
 ципу наименьшей работы. Какъ было приведено
 выше, $HgCl_2$ диссоциируетъ уже при 350° ; а реак-
 ція между Hg и HCl идетъ около этой темпе-
 ратуры. Слѣдовательно реакція эта не пойдетъ
 до конца по закону диссоціаціи, состоящему въ
 томъ, что каждой определенной температурѣ
 соответствуетъ определенное отношеніе между
 количествами разложившихся веществъ; влѣд-
 ствіе этого, хотя и будетъ происходить обра-
 зованіе $HgCl_2$, но тогда же будетъ и разло-
 женіе ея на металлическую ртуть и хлоръ, который
 соединится съ свободнымъ водородомъ въ HCl . Это же
 касается обратной реакціи, то она только кажущ-
 яся: при нагрѣваніи $HgCl_2$ разлагается на со-
 ставные элементы не отъ дѣйствія водорода, а просто
 отъ силы диссоціаціи; хлороводородъ же образуется лишь
 оттого, что встрѣчается свободный H , съ которымъ и
 соединяется.

соединяется. Гораздо более затруднений подается при разъясненіи противорѣчій, которыя встрѣчаются въ реакціяхъ, идущихъ въ водныхъ растворахъ. Это зависитъ, во-первыхъ оттого, что мы еще въ той-ности не знаемъ, что такое — растворъ, и, во-вторыхъ, оттого, что при раствореніи въ воду нѣкоторыя тѣла начинаютъ диссоциировать, распадаясь на основанія и радикалы кислоты, при чемъ замѣчено, что явленіе это зависитъ отъ количества воды; именно — диссоціація увеличивается съ увеличеніемъ количества воды. Многочисленными изслѣдованіями Трауля было установлено, что кислоты сами дву-основныхъ кислотъ диссоциируютъ въ водныхъ растворахъ гораздо сильнѣе, нежели среднія. Но вообще явленіе диссоціаціи въ растворахъ твердыхъ тѣлъ мало изучено, благодаря лишь тому, что досихъ поръ не установленъ самый актъ растворенія. Можно надѣяться, что все эти проблемы въ ближайшей будущности будутъ восприняты, и новый рядъ фактовъ еще разъ краснорѣчиво подтвердится настоящее положеніе этой науки.

МЕТАЛЛЫ.

Все элементы мы разделили на два обширных класса: металлы и металлоиды, которые различались нами по свойствам своим кислородным соединений. В характеристике этих двух классов мы говорим, что окислы одного и того же ряда в большинстве случаев не соединяются между собой и напротив окислы различных рядов соединяются, образуя постоянные соединения — соли. Металлическими окислами называются члены того из этих классов, окислы которого, соединяясь с водой, давали гидраты, обладающие основными свойствами; хотя нельзя резко разграничить металлы и металлоиды, но по общему характеру они представляют явную противоположность, как это и выражается в периодической системе элементов. В физических отношениях характер металлов определяется тепло- и электро-проводностью, а также и наружными видами их: все они (исключая ртути) твердые, ковкие, мало летучие,

непрозрачныя и обладаютъ особымъ, металлическимъ блескомъ, составляющимъ имъ характерную особенность. Каждый металлъ имѣетъ свою, вполне опредѣленную и постоянную температуру плавленія, при чемъ она очень разнообразна. Это же самое можно сказать и относительно величины удѣльнаго вѣса, при чемъ надо замѣтить, что по этой величинѣ въ древнее время дѣлили все металлы на двѣ категоріи: легкіе и тяжелые, и дѣленіе это удержалось и до сихъ поръ, при чемъ металлы съ удѣльнымъ вѣсомъ до 6 считаются легкими, остальные же называются тяжелыми; послѣдніе называются еще иногда рудными, потому что въ природѣ находятся въ самородномъ состояніи или въ соединеніяхъ, которые называются рудами (въ составѣ этихъ послѣднихъ металлы входятъ въ видѣ кислородныхъ или окислительныхъ соединеній). Подобно тому какъ аналогичныя металлоиды образуютъ между собой мало характерныя соединенія, такъ и въ металлахъ при сплавленіи получаются неопредѣленныя химическія соединенія, называемыя сплавами. Относительно

но последнимъ можно сказать слѣдующее: свойства ихъ представляютъ среднее изъ свойствъ металловъ, составляющихъ сплавы; составныя части вообще проявляютъ только весьма слабое взаимное сродство и сочетаются почти во всехъ пропорціяхъ. Такъ что мнѣнія о свойствахъ сплавовъ въ настоящее время разнжны: Большинство придерживается того взгляда, что эти соединения не суть химическія, такъ какъ они не подчиняются весьма законамъ химическихъ соединений. Сплавы металловъ со ртутью называются амальгами или сортуками. Переходя теперь къ опредѣленію свойствъ металловъ, скажемъ нѣсколько словъ о порядкѣ изложенія: сначала будетъ разсматриваться группа щелочныхъ металловъ, затѣмъ группа щелочно-земельныхъ, а остальные металлы будутъ располагаться сообразно уменьшенію ихъ энергіи.

Щелочная группа.

Къ металламъ этой группы принадлежатъ: Калій ($K=39$), Натрій ($Na=23$), Литій ($Li=7$), Рубидій ($Rb=85$) и Цезій ($Cs=133$), и

Аммоний, NH_4 , играющий роль оснований*). От-
носительно общей характеристики этой груп-
пы можно сказать, что входящие въ нее элементы
отличаются обыкновенно выраженными ос-
новными свойствами. Все они представляют
между собой большое сходство въ физических и
химических свойствах; они легко окисляются
на воздухе и энергично разлагаютъ воду уже при
обыкновенной температурѣ. Соли этихъ метал-
ловъ легко растворимы въ водѣ, хотя все-таки
для каждаго щелочного металла есть одна или
две соли, трудно растворимыя; такъ для ка-
лія, рубидія и цезія трудно растворимыми
солями являются хлориды, для ли-
тія — углекислая и фосфорнокислая соли.
У всехъ элементовъ этой группы съ увеличеніемъ
атомнаго вѣса возрастаетъ химическая энер-
гія, такъ что литій вытѣсняется натріемъ,
 Na — калиемъ, но самымъ энергичнымъ изъ нихъ
является Cs ; летучесть и плавкость этихъ эл-

*) Хотя аммоній и сложный радикалъ, но разлагает-
ся при этихъ металлахъ по изморфизму его солей

ментовъ наоборотъ уменьшаются и, въ то время какъ въ перегоняется ниже краснаго камня, при этой температурѣ съ трудомъ только улетучивается.

Калий (K=39)

Калий встрѣчается въ природѣ въ видѣ силикатовъ (соединенія съ кремневою кислотою), между которыми наиболее распространены полевые шпаты, слюда и т.д. При вывѣтриваніи этихъ горныхъ породъ калий переходитъ въ почву въ видѣ растворимыхъ соединений, и отсюда уже воспринимается растеніями, такъ какъ соли этого металла важны для питанія растений.

Растенія при сожиганіи оставляютъ золь, и въ ней всегда (безъ исключеній) находятся соли калия, такъ что въ древнее время калийныя соли только и добывались изъ золь растеній, преимущественно, въ видѣ углекислаго соединенія, такъ называемаго поташа, который и вымачивался изъ золь водой, откуда вываривалась густая масса соли. Но этотъ способъ мало-по-малу забрасывался, такъ какъ въ многихъ мѣстахъ

ли были найдены залежи калийных соединений. Из них особый интерес представляет открытие залежей в Страссбурге близ Магдебурга в Пруссии. Там уже давно разрабатывался найденный в земле слой поваренной соли для добывания отсюда этой соли. При разработке оказалось, что верхний слой залежей заключает поваренную соль, смешанную с различными другими солями, отчего добываемая тут соль имела горько-соленый вкус. Тогда стали углубляться в землю до слоя с более чистой солью, при чем верхний слой получил название отбросной соли, и не имела никакого применения. Вскоре было обнаружено, что эта отбросная соль представляет более ценный продукт, нежели добываемая поваренная соль, — а вследствие этого нагласа разработка калийных солей, откуда последние добываются теперь в больших количествах. Страссбургские залежи преимущественно состоят из двойной соли, имеющей состав $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$ и называемой кармалитом, хотя там местами встречается

чистый хлористый калий, KCl ; подобныя же залежи находятся и въ Галиціи. Все они произошли испареніемъ воды морскимъ заливамъ, отступившимся въ отдаленныя времена отъ общаго моря.

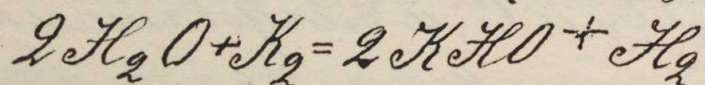
Полученіе и свойства металлическаго калия

Металлическій калий былъ полученъ въ 1807 году Деви разложеніемъ подкисаго кали гальваническимъ токомъ. Но такой способъ полученія очень неудобенъ и обыкновенно металлическій калий получаютъ при накачиваніи углекислаго калия съ углемъ. Для этого въ железной трубкѣ накачиваютъ тѣсную смесь этихъ веществъ до 1200° , и выходящую парамъ калия собираютъ въ особомъ приемникѣ подъ нефтью. Но вследствие нѣкоторыхъ неудобствъ въмѣсто S стали употреблять углеродистое железо, а въмѣсто K_2CO_3 — подкисаго кали; и благодаря этому полученіе паровъ калия происходитъ при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ 1200° . Теперь же въ практикѣ стали употреблять вишневый камень, такъ какъ онъ при накачиваніи разлагается на K_2Cl_3 и C , и следовательно получается болѣе тѣсная смесь. Однако все эти способы

Георг. Химія Листъ 8.

полученія нѣсколько опасны, такъ какъ образующаяся при этомъ процессѣ СО даетъ съ калиемъ взрыва-
тое соединеніе. Хотя же касается самого процесса по-
лученія, то онъ состоитъ въ слѣдующемъ: при нака-
ливаніи K_2CO_3 разлагается на K_2O и CO_2 , которая
улетучивается; полученная же K_2O вступаетъ въ
соединеніе съ имѣющимся С, при чемъ реакція про-
исходитъ по уравненію: $K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO$

Калій есть металлъ, бѣлый какъ серебро, въ свѣжій
разрѣзъ, при обыкновенной температурѣ довольно
мягкій, при 0° же — хрупкій; атомный вѣсъ его = 39,
плотность = 0,86. При $62,5^\circ$ плавится, и въ крас-
нокашечномъ жарѣ перегоняется синеваато-зеленымъ
паромъ. На воздухѣ быстро окисляется, въ водѣ плавааетъ
и разлагаетъ ее, соединяясь съ О воды, выделяя
свободный водородъ, который отъ слишкомъ большого
количества выделяющагося тепла загорается, и пла-
мя окрашивается въ фиолетовый цвѣтъ, отъ при-
сутствія частицъ калия. Реакція идетъ такъ:



Конецъ опыта сопровождается взрывомъ, при чемъ

разбрасывается кусочки раскаленного калия.

Переходя теперь къ описанію соединений калия, необходимо будетъ упомянуть, что съ водородомъ K даетъ соединение очень непрочное, состава K_2H , скорѣй напоминающее собою сплавъ, чѣмъ химическое соединение.

Соединенія калия съ кислородомъ.

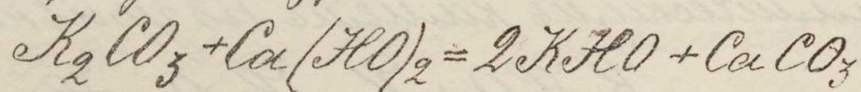
Съ кислородомъ калий даетъ нѣсколько соединений, изъ которыхъ самымъ характернымъ является окись калия, K_2O ; она образуется окисленіемъ калия въ сухомъ воздухѣ при обыкновенной температурѣ, или же сплавленіемъ гидроксида окиси калия съ металлическимъ калиемъ по уравненію



но при этомъ возможна и обратная реакція (по Бекетову) т.е. K_2O въ атмосферѣ H при высокой температурѣ образуется KHO и K . Окись калия есть твердое аморфное тѣло бѣлаго цвѣта, плавится при краснокашмирномъ жарѣ; быстро всасываетъ воду, при чемъ развивается много тепла и образуется гидратъ окиси: $K_2O + H_2O = 2KHO$
Кроме K_2O калий съ кислородомъ даетъ еще два

соединения, состава K_2O_4 и K_4O ; они получаются при горении в воздухе большого количества калия; K_2O_4 , перекись калия, желтого цвета, а K_4O - закись калия, фиолетового.

Титратъ окиси калия, KHO , или гдкое кали получается при кипячении раствора углекалиевой соли с гашеной известью. На практике употребляютъ 10%-ный растворъ поташа и нагреваютъ его до кипения в чугунномъ или в железномъ котлѣ, и затѣмъ прибавляютъ малю-по-малю гашеную известь, пока не прекратится осаждење углекислаго калия. Этотъ процессъ можно выразить уравнениемъ:



$CaCO_3$ будетъ въ осадкѣ, а KHO - въ растворѣ. Чтобы не прибавлять лишняго $Ca(OH)_2$, пробу производятъ минеральной кислотой, которая, разрушая шипящий K_2CO_3 , выделяетъ CO_2 , а поэтому шипение при такой пробѣ указываетъ еще на присутствіе K_2CO_3 , а следовательно на необходимость примѣнія раствора $Ca(OH)_2$, - или же можно заранее вычислить нужное количество гашеной извести. Когда $CaCO_3$ совершенно осадетъ, растворъ сливаютъ и кипятятъ

въ серебряныхъ или золотыхъ сосудахъ, но не въ стек-
ляныхъ, такъ какъ KHO разрушительно дѣйствуетъ
на стекло. Подкое камъ твердое, бѣлое, кристалли-
ческое вещество, очень растворимое въ водѣ; плавит-
ся и улетучивается, не разлагаясь, при очень
высокой температурѣ; на воздухѣ сильно погло-
щаетъ воду, разсыпается и потомъ обращается
въ углекалиевую соль. Будучи веществомъ чрезвычай-
но подкислѣющимъ и дѣйствующимъ на органическія тѣла;
оно разрушаетъ эпидерму кожи и клетчатку, а
поэтому фильтровать можно только рѣдкіе ра-
створы щелочи. —

Соединенія камы съ галлоидами.

Съ галлоидами камъ даетъ рядъ соединений: KSe , KZe ,
 KJ и KFe ; при этихъ соляхъ мы рассмотримъ
еще соединеніе камы съ радикальной группой CN .
Все эти соединения легко растворимы въ водѣ, кри-
сталлизуются въ кубы безъ кристаллизационной воды.
Мористый камъ, KCl , добывается изъ Страсс-
фурскихъ залежей, почти въ чистомъ видѣ, а так-
же въ видѣ двойной соли съ магниемъ, или въ смеси
съ NaCl , отъ котораго отдѣляется на осадокъ

увеличения растворимости KCl съ повышением температуры воды, тогда какъ для $NaCl$ растворимость не измѣняется. Плавится KCl при 700° и перегоняется безъ разложения. Легко растворяется въ воду: въ 100 частяхъ H_2O при 0° — 29 частей соли при 100° — 59 частей.

Бромистый калий, KBr , получается насыщениемъ рѣдкого кали бромной водой при нагревании и при этомъ образуется бромовато-кислый калий. По окончаніи реакціи растворъ выпариваютъ и сублимируютъ съ C и прокалываютъ.

Йодистый калий, KI , получается при сублимации растворовъ йодистаго водорода и рѣдкого кали. Теперь же его готовятъ растираніемъ іода съ древесными опилками и обработкой поташемъ.

Используется, какъ и бромистый калий, въ фототипіи и медицинѣ.

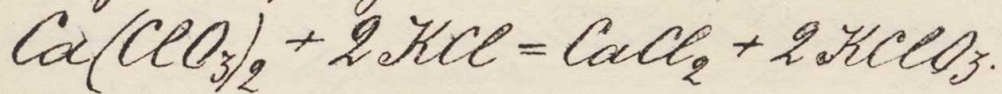
Фтористый калий, KF , получается нейтрализацией HF рѣдкимъ кали.

Синеродистый калий, KCN , получается насыщениемъ синильной кислоты рѣдкимъ кали или прокалываніемъ желтой кровяной соли, послѣ

чего ее соответствующим образом обрабатывают. Синеродистый калий легко растворяется в воде, но углекислотой воздуха разлагается, выделяя синильную кислоту, которая пахнет горькими миндалами. Употребляется в фотографии, но больше всего при гальваническом золочении и серебрении.

Хлорноватокалиевая соль или бертолетовая соль получается при пропускании газообразного хлора через нагретый до кипения раствор подкислого кали: $6KHO + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$.

Теперь же бертолетовую соль готовят из хлорноватокальциевой соли (последняя получается при пропускании хлора через извѣтковое молоко). Эту соль разлагают KCl :



Кристаллизуется блестящими табличками моноклинной триклинной системы; трудно растворима в холодной воде и легко в горячей. При нагревании разлагается. В смеси с горючими телами вспыхивает от трения или удара. Употребляется в медицине.

Хлорноватисто-калиевая соль, $KClO$, употребляется при бѣленіи.

Сѣрнокалиевая соль, K_2SO_4 готовится изъ KCl обработкой его H_2SO_4 ; получается также какъ побочный продуктъ въ производствѣ дымящейся азотной кислоты. Довольно трудно растворяется въ водѣ (100 H_2O на 10 частей соли), кристаллизуется въ шестигранныя призмы, но безъ кристаллизационной воды. Употребляется для получения углекалиевой соли по способу Леблана. — Въ химической практикѣ чаще употребляется кислая сѣрнокалиевая соль, $KHSO_4$, которая получается при нагреваніи кристалловъ средней соли съ сѣрной кислотой; кристаллизуется безводного въ большіе ромбическіе таблицы, и весьма легко растворяется въ водѣ; плавится около 200° , при болѣе высшей температурѣ превращается въ соль пиросѣрной кислоты, а уже около 600° распадается.

Наиболѣе важное соединеніе калия есть азотнокалиевая соль, KNO_3 — селитра.

Она съ давнихъ поръ готовилась, да и теперь готовится въ селитрянницахъ. Въ природѣ встрѣчается въ нѣ= которыхъ сырыхъ мѣстностяхъ. Этотъ способъ полу= ченія разсматривался уже при описаніи способовъ добыванія азотной кислоты, такъ что мы напомнимъ его нѣсколькими словами. Вещества, содержащія азотъ, смѣшиваютъ съ известью и хворостомъ, обли= ваютъ жидкими экскрементами и оставляютъ лежать продолжительное время; иногда эту мас= су перемешиваютъ для равномерности гниенія; затѣмъ ее выщелачиваютъ водою и въ растворѣ при= бавляютъ поташа, чтобы перевести образовавшуюся ушескаміеву соль въ селитру. Теперь же KNO_3 готовятъ изъ шийской (натронной) селитры $NaNO_3$, смѣшивая крепкій растворъ съ KCl ; по закону Бертолле (см. ниже) получается $NaCl$ и KNO_3 ; растворъ выпариваютъ и при охлажденіи селитра выдѣляется въ безувѣтныхъ кристаллахъ, имеющихъ форму призмъ или иголъ, всегда испещрен= ныхъ полосками, что служитъ имъ отличительнымъ признакомъ; легко растворяется въ водѣ (25г — на 100 H_2O при 0° , и 100 — на 100 H_2O при 100°). При нагреваніи таетъ.

Георг. Шмидт

Листъ 9.

вится и затѣмъ разлагается на кислородъ и азоти-
стокалиевую соль; при дальнѣйшемъ нагреваніи
распадается на окись калия, кислородъ и азотъ.

Этимъ свойствомъ (отдавать кислородъ) и пользуются
для составленія пороха, такъ какъ при вступленіи
селитра передаетъ свой кислородъ сѣрѣ и углю.

Калийная же селитра не можетъ быть замѣнена
натронной, по причинѣ гигроскопичности послѣдней.

Теперь обратимся къ законамъ Бертолле.

Намъ уже извѣстно, что при раствореніи солей въ воду
происходитъ ихъ диссоціація. Въ виду этого можно
ожидать, что свободная кислота одной соли и ос-
нованіе другой могутъ отчасти нейтрализоваться
и такимъ образомъ получатся двѣ новыя соли, но
не въ такомъ количествѣ, какъ это слѣдуетъ по уравне-
нію. Пояснимъ это примѣромъ: пусть имѣются
растворы двухъ солей: NaNO_3 и KCl ; основываясь
на соображеніяхъ диссоціаціи, изложенныхъ выше, мы
можемъ сказать, что въ растворѣ будетъ находиться
сразу четыре соли: NaNO_3 , KCl , KNO_3 и NaCl ,
что дѣйствительно и оправдывается. Исходя изъ
подобныхъ результатовъ, полученныхъ отъ цѣлаго

ряда опытовъ, Бертолетъ вывелъ слѣдующій законъ: если смешать двѣ какія-нибудь соли въ водномъ растворѣ, то между ними происходитъ взаимодействие, не идущее однако до конца, а результатомъ его является распределение кислотъ и оснований этихъ солей, и въ растворѣ будутъ четыре соли: двѣ первоначальныя и двѣ вновь образовавшіяся. Такой исходъ будетъ для растворимыхъ солей; совсѣмъ иное будетъ въ томъ случаѣ, если одна изъ вновь образовавшихся солей оказывается не растворимой и выпадаетъ въ осадокъ. Пояснимъ это такрѣ примѣромъ: намъ извѣстно, что при сливаніи растворовъ K_2CO_3 и $Ca(NO_3)_2$ образуется $CaCO_3$, которая выпадаетъ въ осадокъ, и это длится до тѣхъ поръ, пока весь поташъ не будетъ переведенъ въ углекальцевую соль, и въ растворѣ мы не можемъ найти двухъ вновь образовавшихся солей. Въ томъ примѣрѣ мы видимъ, что при диссоціаціи солей и извѣстной комбинаціи радикаловъ кислотъ и оснований въ концы концовъ все-таки устанавливалось равновѣсіе, такъ какъ все

соли оказываются растворимыми. Въ нашемъ по-
 следнемъ примѣрѣ подобное равновѣсiе установитъ-
 ся не можетъ, такъ какъ образующаяся нераство-
 римая CaSO_4 удаляется изъ сферы дѣйствiя, за-
 ставляя диссоциировать новыя количества взятыхъ
 солей, а поэтому взаимодѣйствiй не останавли-
 вается на какомъ-нибудь определенномъ пунктѣ,
 но идетъ до конца. Въ этой реакцiи уже не можетъ
 быть двухъ противоположныхъ направленiй, а
 только одно, т.е. если бы мы смѣшали CaSO_4 и KNO_3 ,
 то реакцiя не пошла бы въ сторону образова-
 нiя $\text{Ca(NO}_3)_2$ и K_2SO_4 , такъ какъ CaSO_4 не раство-
 римъ въ водѣ и не диссоциируетъ въ ней.

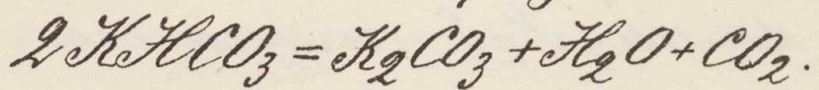
Формулируя все сказанное, мы получили второй
 законъ Бертолета, ограничивающiй дѣйствiе
 перваго закона: если при взаимодѣйствiи
 двухъ солей въ растворѣ образуется соль,
 которая при этомъ выдѣляется изъ раство-
 ра, то реакцiя идетъ до конца въ сто-
 рону образованiя этой соли.

Добавимъ къ этому еще то, что эти законы
 справедливы для реакцiи двухъ солей, но и

для реакций соли и кислоты или соли и ос-
нования; къ этимъ случаямъ можно вполне при-
мѣнять тѣ же разсужденія, посредствомъ
которыхъ мы пришли къ установленію зако-
новъ Бертолета для реакций между солями.
Для большаго выясненія перваго закона, а
также и способа добыванія калийной се-
литры, рассмотримъ подробнѣе реакцію меж-
ду NaNO_3 и KCl . При сливаніи этихъ раство-
ровъ должны образоваться четыре соли: NaNO_3 ,
 KCl , KNO_3 и NaCl . Пользуясь неординарнымъ раство-
римостью этихъ солей, стараются поставить
ходъ реакціи въ такія условія, чтобы она под-
ходила къ требованіямъ втораго закона
Бертолета. Для этого сильно нагреваютъ горячіе
насыщенные растворы NaNO_3 и KCl и выпари-
ваютъ; тогда NaCl , какъ наименѣе растворимая,
въ горячей водѣ, выпадаетъ, и реакція идетъ въ
сторону образованія ея и KNO_3 . Когда почти
весь образовавшійся NaCl выдѣлится, и сое-
диненіе взаимодѣйствіе прекратится, то сей-
часъ же начнутъ выдѣляться KNO_3 . Этого

растворы сливаютъ въ другой танъ и сильно охлаждаютъ; KNO_3 , будучи мало растворимой солью въ холодной водѣ, почти вся выкристаллизовывается. Затѣмъ ее еще разѣ кристаллизуютъ для окончательнаго удаленія NaCl . Азотистокислый калий, KNO_2 , получается сплавленіемъ селитры со свинцомъ; сплавленная селитра при дальнѣйшемъ повышеніи температуры выделяетъ кислородъ, который будетъ окислять Pb , такъ что, ведя осторожно реакцію, можно всю селитру перевести въ KNO_2 . Она представляетъ бѣлую, кристаллическую, легкоплавкую массу, расплывающуюся на воздухѣ. Употребляется для приготовленія красокъ. Углекалиевая соль, K_2CO_3 , или иначе поташъ, получается изъ золы наземныхъ растений, особенно изъ крапивы. Для добыванія поташа золу выщелачиваютъ водою; отцѣженный растворъ выпариваютъ въ железныхъ сковородахъ до-суха, и остатокъ прокаливаютъ. Такимъ способомъ добываютъ сырой поташъ, который содержитъ еще нѣкоторое количество примѣсей, какъ-то:

KCl , K_2SO_4 , кремнекислые соли калия и др. Для получения более чистого поташа, его еще раз растворяют в маломъ количествѣ воды; растворъ выпариваютъ и получаютъ такъ называемый „митрованный“ поташъ. Въ настоящее время поташъ добывается изъ двууглекислаго калия черезъ накаливаніе:



Совершенно чистая углекалиевая соль получается прокаливаніемъ виннаго камня.

K_2CO_3 есть бѣлая масса съ щелочнымъ вкусомъ; весьма легко растворимъ въ воду и разлагается ~~на~~ въ воздухѣ; сильно помогаетъ углекислоту и обращается въ кислую соль, такъ что получается обратная реакція получения его. Плавится въ краснокашмирномъ жарѣ, и не разлагается. Изъ крепкаго раствора кристаллизуется въ видѣ (моноклиноэдрическихъ) призмъ съ 1,5 частицами воды. Въ спиртѣ не растворимъ. Употребляется главнымъ образомъ въ стеклянномъ производствѣ.

Соединения калия съ серой.

Сероводородистый калий, KHS , или сульфидратъ калия получается пропусканиемъ сероводорода въ растворъ KHO : $\text{H}_2\text{S} + \text{KHO} = \text{KHS} + \text{H}_2\text{O}$. Выпаривая растворъ, получимъ KHS въ безцветныхъ ромбоэдрахъ; на воздухѣ разлагается.

Сернистый калий, K_2S , получается прокаливаниемъ сернокалиевой соли съ углемъ; $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$; также получается, если къ раствору сульфидрата калия прибавить гдкого кали: $\text{KHS} + \text{K}_2\text{HO} = \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Темнокрасная, разсыпчатая масса; легко растворима въ водѣ; кристаллизуется въ безцветныхъ призмахъ съ $5\text{H}_2\text{O}$.

Кроме K_2S известны еще слѣдующія соединения калия съ серой: K_2S_3 , K_2S_4 и K_2S_5 . Носятъ общее названіе серной пегени.

Соли калия окрашиваютъ безцветное пламя въ фиолетовый цвѣтъ. Изъ нерастворимыхъ солей надо отмѣтить: хлороплатиновый калий и кремнефтористоводородный калий.

Рубидій ($Rb=85$) и Цезій ($Cs=133$)

Рубидій и цезій были открыты въ 1860 году Бунзеномъ и Кирхгофомъ помощью спектральнаго анализа.

Они обыкновенно сопровождаютъ встречающіяся соли калия, такъ какъ въ высшей степени сходны съ нимъ, но отличаются еще бѣльшей энергіей. Хотя они встречаются въ малыхъ количествахъ, но однако въ природѣ находится нѣсколько минераловъ, содержащихъ сравнительно большія количества ихъ; такъ, въ минералѣ лепидолитѣ рубидій находится въ количествѣ 0,5%, а въ весьма рѣдкомъ минералѣ помыксѣ окиси цезія находится около 30%. Спектръ рубидія отличается отъ спектра калия отсутствіемъ сплошнаго спектра, при томъ рубидій характеризуется двумя красными и двумя фиолетовыми линиями, а спектръ цезія — двумя голубыми. Соли этихъ металловъ отличаются отъ солей К меньшей растворимостью. Этими свойствами солей пользуются для отдѣленія ихъ отъ солей калия. Берутъ растворъ KCl и приливаютъ нѣкоторое количество морской платины; тогда въ осадкѣ будутъ находиться двойные соли,

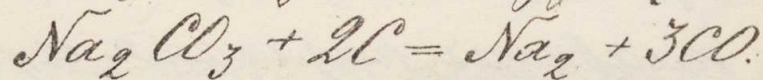
мороплатинаты калия, рубидия и цезия, при темъ соли К относительно солей Rb и Cs отсыдеетъ немного. Полученный фильтратъ осадокъ промываютъ горячей водой, при темъ количество последней берется такое, чтобы не растворить всего осадка. Тогда въ растворе перейдетъ мороплатинаты калия, въ осадокъ же на- ходятся соли рубидия и цезия. Повторяя нѣсколько разъ такую промывку, можно совершенно отделить эти соли отъ солей К и даже разделить ихъ, такъ какъ мороплатинаты Cs меньше растворимы такой же соли Rb, при темъ спектроскопомъ опредѣляютъ относительныя количества солей, чтобы вовремя прекратить опера- цію. Металлическій Rb полученъ въ чистомъ видѣ разложениемъ гальваническимъ токомъ расплавлен- наго RbCl; это есть серебристаго цвѣта металлъ, съ удѣльнымъ въсомъ = 1,52. Цезій получается довольно трудно, въ видѣ воспламеняющагося на воздухѣ ме- талла, съ удѣльнымъ въсомъ = 2,36.

Натрій (Na = 23)

Натрій въ природѣ весьма распространенъ, являясь составной частью кристаллическихъ породъ, и встрѣ- чается преимущественно въ видѣ поваренной соли, NaCl.

которая находится въ большомъ количествѣ въ морской водѣ и въ залежахъ каменной соли.

Металлическій натрій былъ полученъ одновременно съ калиемъ Дэви въ 1807 году. Въ настоящее время его получаютъ возстановленіемъ угленатріевой соли углемъ, для чего накамливаютъ смесь Na_2CO_3 съ C въ железныхъ ретортахъ, собирая выходящую паръ металлическаго натрія подъ нефтью въ приемникъ особаго устройства. Реакція идетъ слѣдующимъ образомъ:



Этотъ процессъ происходитъ гораздо легче, чѣмъ у калия, такъ какъ, во-первыхъ, натрій получается при болѣе низкой температурѣ, и, во-вторыхъ, натрій съ окисью углерода не образуетъ такого взрывчатого соединенія, какъ калий, а поэтому и производство натрія значительно дешевле. Иногда Na получаютъ, подобно калию, изъ смеси гидрата окиси съ углеродистымъ железомъ; (последнее получается прокаливаніемъ смеси окиси Fe съ варомъ безъ доступа воздуха, при чемъ варъ разрушается и остается черный осадокъ Fe_2 , который употребляется какъ возстановитель). Реакція выражается уравненіемъ: $6\text{NaHO} + 2\text{C} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2 + \text{Na}_2$,

хотя оно является лишь схематическим, тогда как настоящая реакция выражается более сложными уравнениями. Металлический натрий представляет блестящий серебристо-белый металл, мягкий, как воск; при обыкновенной температуре, в светлом раздробленном покрывается слоем окиси и тускнеет. Удельный вес $= 0,97$; плавится при $95,6^\circ$; при температуре, близкой к краснокаленому жару, улетучивается в вид безвредного пара. На воде плавает, разлагая ее, при этом образуется гидрид натрия и освобождается водород. Разложение менее сильное, чем при калии, и водород не воспламеняется. Воспламенение можно вызвать удергиванием шарика натрия на одной лопатке.

Соединения натрия с кислородом.

С кислородом натрий образует несколько соединений, из которых самым обычным является окись натрия, состава Na_2O . Она получается при прямом окислении металлического натрия на воздухе; это есть белое кристаллическое тело, дающее в струе водорода металлический натрий. По своим свойствам вполне сходна с окисью калия.

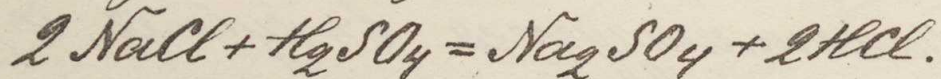
Кроме окиси натрия даёт ещё два соединения с O , это: недоокись натрия, состава Na_2O , — в чистом виде не получена, и перекись натрия, Na_2O_2 ; это есть белый порошок, разсыпавшийся на воздух; получается накаливанием натрия в струе сухого, без углекислоты воздуха. Будучи энергичным восстановителем и окислителем, употребляется для окисления висмута перекисью водорода и бария. Все три соединения энергично соединяются с водой, давая гидрид натрия, $NaOH$. Он получается, подобно KNO , кипячением десяти-процентного раствора соды, Na_2CO_3 , с $Ca(OH)_2$, отчего полученный $CaCO_3$ оседает, а в раствор остаётся $NaOH$, откуда его получают той же операцией, как и KNO . В настоящее время $NaOH$ получается как побочный продукт добывания соды по способу Леблана. По свойствам совершенно сходен с KNO ; в воду растворяется с сильным нагреванием. Теперь перейдём к солям натрия. Изъ солей натрия самой распространённой является $NaCl$, поваренная соль, или мористый

натрий, который находится почти везде. В природе онъ образуетъ громадные залежи каменной соли, при чемъ одна изъ мѣстностей - Страссбургъ - нами уже известна; кроме этого онъ встрѣчается еще во многихъ другихъ мѣстахъ. Соль находится еще и въ морской водѣ, откуда получается и теперь. Для этого во время прилива впускаютъ морскую воду въ просторные бассейны, и заставляютъ ее (на югъ) испаряться подъ дѣйствіемъ солнечнаго жара; и первую часть осадка выгребаютъ, такъ какъ это будетъ почти чистая Соль; эту воду вышоразриваютъ (на северъ) и такимъ образомъ все болѣе и болѣе концентрируютъ растворъ, получая изъ него такъ же сначала чистую соль. Въ умеренныхъ странахъ для этого пользуются градиальными; это есть длинные, открытые сараи, наполненные хворостомъ, допускающимъ свободный доступъ воздуха. На веряхъ накачиваютъ растворъ, который разливается по хворосту; вслѣдствіе большой площади соприкосновенія растворъ быстро концентрируется.

Во время этих способов необходимо следить за крепостью раствора, чтобы не допустить осаждения разных других солей, и во-время удалить чистую поваренную соль. Оставшийся раствор, такъ называемый маточный рассолъ, утилизируется для других целей. Мористый натрий кристаллизуется въ кубы, и, если кристаллизация идетъ медленно, эти кубы состояются въ полныя пирамиды; растворимость NaCl незначительна и мало изменяется отъ повышения температуры (въ 100 г. H_2O при 0° — 36 г. NaCl , а при 100° — 39 г.) При нагревании растрескивается, что зависитъ отъ того, что въ серединѣ куба находится маточный растворъ, который, расширяясь, разрываетъ кристаллы. При краснокаминномъ жарѣ плавится, а при высшей температурѣ улетучивается.

Бромистый, и йодистый натрий, NaBr и NaI кристаллизуются въ кубы съ 2 H_2O , которую теряютъ около 30° . Практическаго применения, кроме какъ въ медицинѣ, не имеютъ.

Сѣрнонатріевая соль, Na_2SO_4 , или глауберова соль. находится въ природѣ въ видѣ каменной сѣрнонатріевой соли; въ нѣсколькихъ мѣстностяхъ находятся большія залежи. Въ огромномъ количествѣ получается и заводскимъ путемъ изъ NaCl и H_2SO_4 :



Сѣрнокислый натръ образуетъ большія призматическія кристаллы съ $10\text{H}_2\text{O}$; на воздухѣ быстро выветриваются, выделяютъ H_2O и распадается въ бѣлый порошокъ. При 33° плавится. Въ водѣ Na_2SO_4 довольно легко растворяется, при чемъ съ измѣненіемъ температуры растворимость ея значительно измѣняется: при повышеніи до 33° растворимость Na_2SO_4 увеличивается, при 33° достигаетъ максимума, а при дальнѣйшемъ повышеніи температуры уменьшается (при 0° 100 г. H_2O растворяютъ 12 г. Na_2SO_4 , при 33° 100 г. H_2O — 22,3 г. Na_2SO_4 , при 100° — 42 г. соли). Объясненіе такого страннаго явленія заключается въ томъ, что при 33° $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ начинаетъ диссоциировать, вы-

для воды, при чемъ съ повышениемъ температуры она даже въ водномъ растворе теряетъ постепенно кристаллизационную воду; такая соль уже значительно меньше растворима въ воде. Кристаллизуясь съ 10 H_2O , она выветривается, теряя девять H_2O . Na_2SO_4 принадлежитъ къ разряду солей, дающихъ пересыщенные растворы: если нагреть ее осторожно, предохранивъ отъ соприкосновения съ воздухомъ, до 33° и дать затемъ ей остыть, то кристаллизация не произойдетъ, несмотря на то, что температура будетъ ниже 33° ; но достаточно встряхнуть, чтобы кристаллизация произошла по всей массе, при этомъ выдѣлится столько тепла, что сосудъ разогреется.

Если нагрѣвать растворъ Na_2SO_4 съ серной кислотой, то получается кислая сернонатровая соль, $NaHSO_4$. Въ технике обѣ соли употребляются для изготовления стекла, хотя Na_2SO_4 главнымъ образомъ для производства соды.

Сернистонатровая соль, Na_2SO_3 , и кислая сернистонатровая соль, $NaHSO_3$: Первая получается отъ насыщения легкаго натра сернистымъ газомъ, вторая же — при пропускании SO_2 въ растворъ соды.

Георг. Химія Листъ II.

Кристаллизуются въ небольшихъ призмахъ; легко растворимы въ водѣ и прочные такія же соединенийъ. Стерноватистокислый натръ, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, получается кипячениемъ раствора стернистонатриевой соли съ серой: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

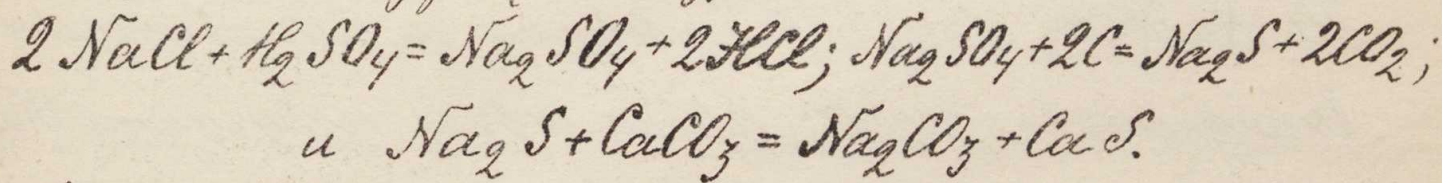
Въ технику получаютъ ее изъ содовыхъ остатковъ. Кристаллизуется она съ $5\text{H}_2\text{O}$; при нагревании выдѣляется сера. Большие прозрачныя кристаллы этой соли легко растворяются въ водѣ, при чемъ также можетъ легко образоваться и пересыщенный растворъ.

Используется въ фотографіи для фиксирования негативовъ, вследствие способности растворять нерастворившіяся отъ дѣйствія свѣта галогенныя соединения серебра; въ технику известна подъ названіемъ антифора, такъ какъ, соединяясь съ хлоромъ, можетъ съ успѣхомъ применяться при бѣленіи полотна.

Азотнокислый натрій, NaNO_3 , или чилийская селитра образуетъ большія залежи; вследствие своей кристаллизациі въ ромбоэдрахъ близкихъ къ кубамъ, называется еще и кубической селитрой; легко растворяется въ водѣ; въ воздухѣ притягиваетъ воду; и своей-то гигроскопичностью отличаетъ

ется отъ калийной, и поэтому не применяется въ фабрикаціи пороха. Плавится нѣсколько выше 300° . Употребляется въ большомъ количествѣ для приготовления азотной кислоты и калиевой селитры.

Угленатровая соль, Na_2CO_3 или сода, въ виду своего громаднаго значенія добывается въ очень большихъ размѣрахъ. Въ древнее время ее получали изъ золы морскихъ растений, при чемъ сода была очень нечиста. Этотъ способъ держался долгое время, пока французъ Лебланъ не предложилъ новый. Сущность этого способа заключается въ томъ, что NaCl переводятъ въ Na_2SO_4 , а затѣмъ уже эту послѣднюю, предварительна высушенную, сливаютъ съ углемъ и углекислотной солью, CaCO_3 ; при этомъ Na_2SO_4 раскисляется, образуя сернистый натрій; послѣдній реагируетъ съ CaCO_3 , давая сернистый кальцій и углекислоту. Схема этого производства можетъ быть выражена слѣдующими уравненіями:



Послѣдняя реакція идетъ на самомъ дѣлѣ нѣсколько

иначе: дело въ томъ, что въслѣдствіе сильнаго на-
грѣванія, происходитъ разложенье CaCO_3 на
окись кальція и углекислоту; CaO тотчасъ же
соединяется съ CaS , и въроятно даетъ двойную
соль, называемую содовымъ остаткомъ, при
чемъ она нерастворима; углекислота же, соединив-
шись съ раскаленнымъ углемъ, переходитъ въ окись
углерода. Затѣмъ приступаютъ къ операціи во-
щелачиванія, при чемъ CaO переходитъ въ гид-
ратъ и дѣйствуетъ на соду, при чемъ образует-
ся NaOH ; въслѣдствіе этого приходится соду кри-
сталлизовать, и такимъ образомъ освободить отъ
лишняго натра. Въ настоящее время начинаютъ
входить въ употребленіе способъ Сольве, иначе
называемый аммиачнымъ. Онъ состоитъ въ томъ,
что въ насыщенный растворъ NaCl пропускаютъ
аммиакъ и углекислоту, отчего сперва образуется
кислая углеаммиачная соль, которая реагируетъ съ NaCl

$$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}.$$

Но NaHCO_3 трудно растворима и, слѣдовательно,
выпадаетъ въ осадокъ; прокаливъ ее, получаютъ Na_2CO_3 .
Маточный раствор NH_4Cl утилизируется на

получение NH_3 , который опять в дым; точно так же и углекислота, которая выделяется при прокаливании NaHCO_3 , пускают в производство, а поэтому способ Сольве значительно экономичнее способа Леблана; но последний удерживается в практике благодаря тому, что при производстве получается довольно ценный побочный продукт — соляная кислота.

Кристаллы соды, состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, на воздухе выветриваются, распадаясь в белый порошок; при 30° плавится в кристаллизационной воде; при бысто-кашмином жару улетучивается. Употребляется Na_2CO_3 на стеклянных фабриках, на мыльных заводах и др.

Кислая или дву-угленатровая соль, NaHCO_3 , образуется из средней соли насыщением ее раствором углекислотой: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$.

Кристаллизуется без кристаллизационной воды; в воде сравнительно Na_2CO_3 мало растворима, а также и мало прочна, выделяя CO_2 .

С фосфорной кислотой натрий дает три соединения: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , из ко-

торыхъ мы разсмотрѣли только двуамми-
гескую соль.

Ортофосфорнонатровая соль, Na_2HPO_4 , по-
лучается изъ раствора фосфорнокалиевой соли
при дѣйствіи соды. Будучи довольно постоян-
ной, изъ раствора кристаллизуется въ боль-
шіе призмы съ $12\text{H}_2\text{O}$, которая на воздухѣ
высыхаютъ. При накаливаніи теряетъ
воду и переходитъ въ соль пирофосфорной кис-
лоты. Употребляется въ медицинѣ и лабора-
торной практикѣ.

Сѣрнистый натрій, Na_2S , получается при
прокаливаніи Na_2SO_4 съ углемъ: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}$
По свойствамъ совершенно сходенъ съ сѣрнистымъ
каліемъ.

Кремненатриевая соль, получается при
сплавленіи соды съ кремнеземомъ въ видѣ стек-
лянной массы, которая растворяется при ки-
паченіи въ водѣ. Такой растворъ называется
растворимымъ или фуксовымъ стекломъ, при-
чемъ имѣетъ обширное примѣненіе въ техни-
кѣ: предохраняетъ дерево, холстъ и т. п. отъ огня

и вліянія погоды.

Литій ($Li = 7$)

Литій довольно распространён въ природѣ; онъ находится въ нѣкоторыхъ минералахъ и между прочимъ въ лепидолитѣ (литіевой слюды) содержится около 3% его окиси; изъ почвы выбирается нѣкоторыми растеніями, въ землѣ которыхъ иногда находится значительное количество его; къ таковымъ растеніямъ принадлежитъ табакъ. Соли литія окрашиваютъ пламя въ карминный цвѣтъ.

Металлическій литій получается электролизомъ расплавленнаго хлористаго литія. Онъ представляетъ серебристо-бѣлый, мягкій металлъ, который разлагаетъ воду. Удельный вѣсъ его = 0,6; это самый легкій металлъ, который плавится даже въ нефти. Плавится при 180° и горитъ бѣлымъ пламенемъ. По своимъ свойствамъ сходенъ съ натріемъ, исключая углекислой и фосфорнокислой, которыя для него не растворимы, что приближаетъ его къ металламъ щелочно-земельной группы.

Аммоний

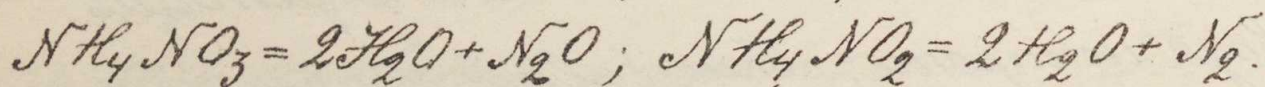
Рядомъ съ этими металлами необходимо разсматривать и свойства соединений сложной группы, NH_4 -аммонія, который играетъ роль основанія и даетъ соли, подобныя солямъ калия и натрия, реагируя при этомъ какъ одноатомный металлъ. Въ отдельномъ чистомъ видѣ не полученъ по причине легкой разлагаемости на аммиакъ и водородъ. Но металличность этого радикала указываетъ существованіе аммоніевой амальгамы, вполне сходной съ натріевой. Для полученія ея обливаютъ амальгаму натрія крепкимъ растворомъ NH_4Cl , при чемъ масса сильно увеличивается въ объемъ. Однако она очень нестойка и скоро разлагается на ртуть, аммиакъ и водородъ.

Аммиакъ, растворяясь въ водѣ, образуетъ целую жидкость, которая реагируетъ какъ гидратъ окиси аммонія, $(\text{NH}_4)\text{HO}$, но получить такое соединеніе нельзя, такъ какъ при этомъ онъ разлагается на NH_3 и H_2O .

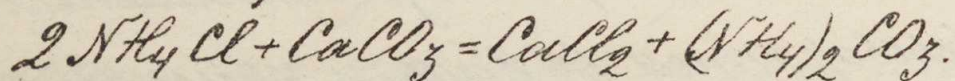
Хлористый аммоний, NH_4Cl , нашатырь, получаемся
 прежде переработкой нитрата; теперь же добыва-
 ние его производится исключительно изъ газовыхъ
 водъ, насыщенных хлорной кислотой и затѣмъ
 производя испареніе; образовавшійся продуктъ
 еще весьма чистъ, потому его подвергаютъ воз-
 гонкѣ и получаютъ въ видѣ сплошной кристалли-
 ческой массы, состоящей изъ правильныхъ иголокъ.
 Легко растворяется въ водѣ, и кристаллизуется
 безъ кристаллизационной воды въ кубкахъ или опти-
 зуралъ. При нагреваніи перегоняется, не пла-
 вясь, при чемъ отчасти диссоциируетъ; продукты
 же диссоціаціи, NH_3 и HCl , снова соединяются въ
 охлажденномъ мѣстѣ, образуя NH_4Cl ; при 350°
 полная диссоціація. Можно доказать подобное раз-
 ложеніе NH_4Cl даже при 100° , именно при кипѣ-
 нии его раствора пары воды заключаютъ NH_3 ,
 а жидкость дѣлается кислой отъ присутствія
 HCl . Употребленіе его чрезвычайно разнообразно.
 Сернокислый аммоній, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, особеннаго
 значенія не имѣетъ; иногда употребляется для
 полученія NH_4Cl , для чего накачиваютъ смесь
 H_2SO_4 и NH_3 .

сѣрноаммонійной соли съ NaCl .

Азотнокислый аммоній, NH_4NO_3 , и азотистокислый аммоній, NH_4NO_2 замѣчательны своей нестойкостью при нагреваніи;



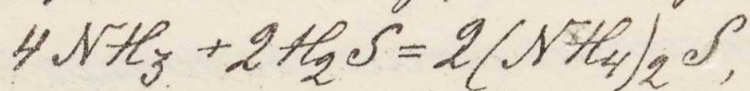
Углекислый аммоній, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, получается перегонкой нашатыря съ CaCO_3 , при чемъ образуется бѣлая кристаллическая масса:



Продазренный углекислый аммоній представляетъ соединеніе углеаммоніачной соли съ угольнымъ ангидридомъ, и поэтому разсматривается какъ соединеніе кислой углеаммоніачной съ карбаминоаммоніачной солью. Составъ карбаминовой кислоты есть $\text{CO}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$; если здѣсь замѣнить H въ водномъ остаткѣ NH_4 , то и получится карбаминовокислый аммоній, $\text{CO}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{ONH}_4}{\text{C}}}$. Происходитъ это отъ того, что при накаливаніи сухихъ нашатыря и мѣла послѣдній выделяетъ CO_2 , а нашатырь — NH_3 , которые и соединяются: $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{CO}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{ONH}_4}{\text{C}}}$. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ есть бѣлая, очень летучая масса съ запахомъ амміака; въ водѣ легко растворяется.

На воздухе, принимая воду и углекислоту, превращается в кислую углекислотную соль, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, изоморфную с соответствующей солью калия. Эта соль уже менее растворима, чем $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Употребление обильных солей весьма разнообразное.

Сернистый аммоний, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, образуется в кристаллах, если при низкой температуре аммиак смешивать с сернистым водородом с серным аммиаком:



но при комнатной температуре происходит обратная реакция т.е. разложение $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Это есть безвкусное, весьма непрочное летучее кристаллическое вещество, неприятного запаха и довольно ядовитое; в воде оно растворяется, при этом разлагается при доступе кислорода воздуха на H_2O и серу, отчего раствор принимает желтую окраску; эта последняя зависит от образования сульфатов.

Сернисто-водородный аммоний, $(\text{NH}_4)\text{HS}$, получается при избытке NH_3 во время получения $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Это есть также безвкусная желтая, летучая

которая вскорѣ дѣлается желтой. Употребляются обѣ соли въ лабораторіяхъ какъ реактивы.

Щелочноземельная группа.

Къ металламъ этой группы принадлежатъ: Магній ($Mg=24$), Кальцій ($Ca=40$), Стронцій ($Sr=87$) и Барій ($Ba=137$).

Хотя въ системѣ Менделѣева къ этимъ металламъ приписываются еще цинкъ, кадмій и ртуть, однако совокупность свойствъ этихъ трехъ металловъ указываетъ на то, что ихъ удобнее отнести къ другимъ группамъ.

Группа же вышеприведенныхъ металловъ (Mg, Ca, Sr) называется щелочноземельной потому, что, во-первыхъ, они (металлы) приближаются отчасти къ щелочнымъ, а, во-вторыхъ, они входятъ главнымъ образомъ въ составъ земной коры, гдѣ они образуютъ громадные пласты различнаго состава.

Металлы этой группы двухъ-атомны и ихъ нормальные соединения съ кислородомъ соответствуютъ типу RO . Теперь рассмотримъ періодичность ихъ свойствъ въ зависимости отъ величины атома.

вѣса. Разсматривая растворимость въ водѣ гидратовъ окисей этихъ металловъ, мы замечаемъ слѣдующее: магній даетъ такой гидратъ не растворимый, кальцій даетъ уже нѣсколько болѣе растворимый гидратъ, то же относится и къ стронцію, гидратъ окиси барія уже очень хорошо растворимъ въ водѣ; отсюда мы заключаемъ, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса увеличивается растворимость гидроксидовъ соответствующихъ металловъ. Совокупъ другое мы видимъ съ растворимостью сернокислыхъ солей: именно, сернокислый барій не растворимъ въ водѣ (1 г. соли на 87000 H_2O), сернокислый стронцій нѣсколько болѣе (1 г. соли на 7000 H_2O), $CaSO_4$ растворяется 1 г. на 430 г. H_2O , а сернокислый магній растворяется очень хорошо (1 г. соли на 1 H_2O); слѣдовательно растворимость сернокислыхъ солей уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса. Изъ другихъ свойствъ періодичности надо отмѣтить прочность углекислыхъ солей; изъ опытовъ, предпринятыхъ съ этой цѣлью, выяснилось, что прочность углекислыхъ солей увеличивается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, такъ что соль барія является наиболѣе

постоянной. Относительно хлористых и азотно-кислых солей замечается подобная же периодичность. Итакъ, общая характеристика этихъ металловъ выражается въ значительной трудности растворенія большинства ихъ соединений.

Кальцій ($\text{Ca} = 40$)

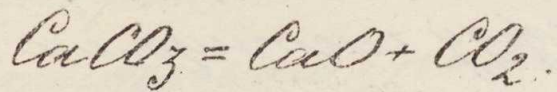
Въ природѣ кальцій встрѣчается въ громадныхъ количествахъ, при чемъ известняки имѣютъ въ своемъ составѣ углекальціевую соль, CaCO_3 , а также и известняки, образующія собой целыя геологическія наслоенія, преимущественно состоятъ изъ сернокислой соли, CaSO_4 ; въ различныхъ соединенияхъ образуетъ минералы, какъ-то: магнезитъ, ангидритъ и др.

Металлическій кальцій былъ полученъ Деви электролизомъ хлористаго кальція въ расплавленномъ состояніи. Это есть свѣтло-желтый металлъ съ сильнымъ блескомъ; удѣльный вѣсъ его = 1,6; въ краснокашмирномъ жарѣ плавится и загорается желтымъ пламенемъ, но улетучивается трудно; при обыкновенной температурѣ разлагаетъ воду.

Съ кислородомъ кальцийъ даетъ два соединенія:

CaO - окись кальция и CaO_2 - перекись.

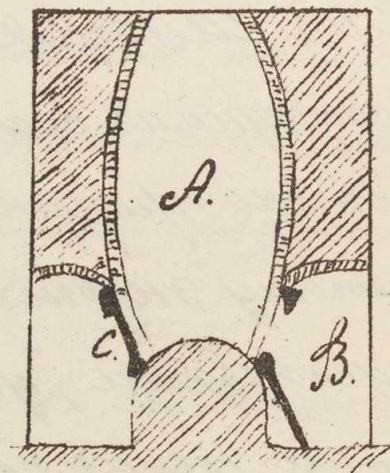
Окись кальция, CaO , или негашеная известь въ свободномъ состояніи не встрѣчается, такъ какъ оно представляетъ энергичное основаніе и поэтому энергично соединяется съ кислотными веществами, давая при этомъ соли. Обыкновенно она соединяется съ углекислотою воздуха, образуя при этомъ углекальциевую соль, CaCO_3 . Изъ этой-то соли обыкновенно и получаютъ CaO , именно при накалываніи CaCO_3 разлагается:



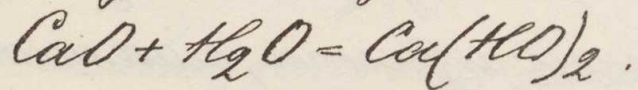
Для добыванія изъ этой соли (CaCO_3) окиси кальция по приведенному уравненію, обыкновенно устраиваютъ печи (изобразено на фиг. 4), преимущественно каменные. Въ внутренность А этой печи кладется раздробленная обжигаемая масса CaCO_3 , иногда ее смѣшиваютъ съ углемъ, и затѣмъ накалываютъ ее, закрывая топку В; тогда отъ дѣйствія сильного жара происходитъ разложение CaCO_3 на CO_2 и CaO , при чемъ углекислота удаляется черезъ верхнее открытое отверстіе.

Уголь прибавляютъ для того, чтобы реакція шла быстрее. Температуру обжиганія ; нижний слой открываютъ заслонку с, выгребаютъ негашеную известь, а сверху насыпаютъ новые слои углекальцевой соли, такимъ образомъ печи дѣйствуютъ непрерывно. Полученная посль обжиганія известь сохраняетъ форму тѣхъ кусковъ, которые подвергались накаливанию, потому что связь между частицами не нарушается. На воздухѣ вскорѣ эти куски поглощаютъ влагу и углекислоту, и распадаются. Безводная окись кальція при соприкосновении съ водою переходитъ въ гидратъ, при чемъ выделяется большое количество тепла. Этотъ процессъ называется гашеніемъ извести и производится для практическихъ цѣлей въ большихъ размѣрахъ, въ виду чего мы несколько подробнѣе рассмотримъ этотъ процессъ. Гашеніе извести требуетъ болѣе или менѣе про-

Фиг. X. 4.



должительного времени, что зависит отъ той степени, съ которой произведено обжигание и отъ того, когда производится гашение: тогда съ посылъ обжига= ній гашение происходитъ сразу, а гашение нежженой известии требуетъ времени. Это объясняется тѣмъ, что на воздухе жженая известь притягиваетъ углекислоту и отчасти (съ поверхности) переходитъ въ CaCO_3 . Въ началѣ процесса тепла выделяется не особенно много, но мало-по-малу количество тепла скопляется много, реакція идетъ уже гораздо быстрее; масса нагревается выше 100° . Реакція идетъ по уравненію:



При этомъ гидратъ окиси кальція, $\text{Ca}(\text{HO})_2$, или гашеная известь получается въ видѣ мелкаго бѣлаго порошка, мало растворимаго въ водѣ. Этотъ порошокъ настолько мелокъ, что въ водномъ растворѣ долгое время не осаждается и вода каррется мутной. Подобный растворъ носитъ названіе известковаго молока и употребляется какъ сильное основаніе. При гашении необходимо брать воды въ достаточномъ

количество, въ противномъ случаѣ остаются куски негашеной извести. При температурѣ краснаго каменія гидратъ окиси кальція теряетъ воду, превращаясь опять въ безводную окись. Применение гашеной извести весьма обширно, но главнымъ образомъ она идетъ на приготовленіе цементовъ. Эти послѣдніе вообще разделяются на гидравлическія и воздушныя.

Гидравлическій застываетъ на воздухѣ, но особенно сильно подъ водою, гдѣ онъ превращается въ столь твердое вещество, что его съ трудомъ разбиваютъ (мономитъ). Воздушный цементъ состоитъ изъ гашеной извести, смѣшанной съ пескомъ и служитъ для склеиванія кирпичей.

Эта масса затвердѣваетъ на воздухѣ отъ двухъ причинъ, и, хотя очень твердой никогда не бываетъ, но все-таки по крепости не уступаетъ кирпичу. Одна изъ причинъ затвердѣванія состоитъ въ притягиваніи цементомъ углекислоты изъ воздуха и превращается въ известнякъ CaCO_3 и, такъ какъ смесь занимаетъ тотъ же объемъ, то и происходитъ уплотненіе. Второй причиной

затвердыванія цемента является присутствіе песка; онъ играетъ въ процессъ отведыванія двоякую роль. Дело въ томъ, что, если цементъ изготовлять изъ одной извести, то кирпичи не связывались бы плотно между собой, такъ какъ при затвердываніи известь заняла бы меньше мѣста и въ склеенномъ массивѣ образовались бы трещины, такъ что она вовсе бы не произвела того склеиванія камней, каковаго стараются достигнуть; песокъ же, смешанный съ известковымъ тѣломъ, препятствуетъ растрескиванію, такъ какъ известь связываетъ отдѣльные песчинки другъ съ другомъ и образуетъ одну связную массу. Но кромѣ этой механической роли песокъ играетъ гораздо болѣе важную — химическую роль. Известь, являясь основнымъ основаніемъ, начинаетъ дѣйствовать на песокъ, при чемъ образуется силикатъ, который и служитъ склеивающимъ веществомъ, образуя прочное тѣло.

Образованіе силикатовъ играетъ преобладающую роль и въ гидравлическихъ цементахъ; въ составъ этихъ составныхъ входитъ глина;

а на глинѣ извѣстѣ дѣйствуетъ легче, чѣмъ на кремнеземъ песка. Эти цементы готовятся или просто обжиганіемъ извѣстняка, если онъ содержитъ извѣстное количество глины, или же обожженный извѣстнякъ смѣшиваютъ съ глиной и снова обжигаютъ. Все вообще гидравлическіе цементы совершенно затвердѣваютъ только лишь подъ водою.

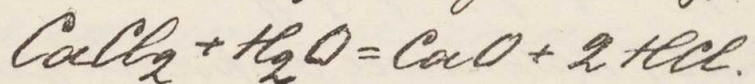
Перекись кальція, CaO_2 , какъ соединеніе, вполнѣ сходное съ перекисью барія, не будетъ разбираться здѣсь, а будетъ упомянута при BaO_2 .

Галмоидныя соединенія.

Кальцій даетъ соединенія со всеми галмоидами.

Хлористый кальцій, CaCl_2 , получается при дѣйствіи соляной кислоты на мѣль, при чемъ выделяется SO_2 , а въ растворѣ CaCl_2 . Теперь же онъ получается какъ побочный продуктъ въ огромномъ количествѣ при полученіи соды, амміака и шлора. При выпариваніи раствора онъ кристаллизуется съ $6\text{H}_2\text{O}$ въ большіе прозрачныя призматическія, расплывающіеся на воздухѣ. Около 200° теряетъ 4 частицы H_2O , потому при охлажденіи

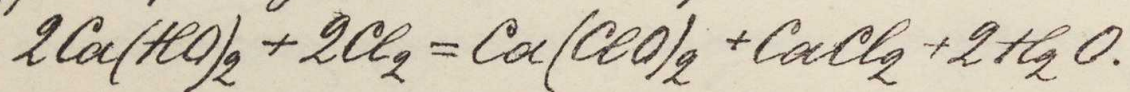
ний резко поглощает воду, и употребляется
 въ такомъ состоянiи для высушиванiя газовъ.
 При болѣе высокой температурѣ теряетъ
 остальные частицы воды, при чемъ отчасти
 разлагается этой же водой по уравненiю:



Въ спиртѣ растворяется. При растворенiи
 въ воду въ смеси со льдомъ понижаетъ тем-
 пературу до -40° .

Фтористый кальций, CaF_2 , или флю-
 ковый шпатъ находится въ природѣ. Онъ об-
 разуетъ кристаллы (преимущественно кубы
 или октаэдры), иногда прозрачные, иногда
 окрашенные. Кристаллы эти при нагреванiи
 легко плавятся въ легко тягучую массу, бла-
 годаря чему CaF_2 употребляется въ метал-
 лургiи. Для того, чтобы возстановленный
 металлъ вновь не окислился, руду смѣшиваютъ
 съ CaF_2 и затѣмъ приступаютъ къ плаве-
 нию: тогда CaF_2 , какъ болѣе легкiй, всплыва-
 етъ на поверхность металла, расплавляется
 и образуетъ слой, который предохраняетъ

расплавленный металл отъ дѣйствія кислорода воздуха; отъ него CaF_2 и называется плавленымъ шклатомъ. Выставленный на солнце, фтористый кальций посылъ въ темнотѣ фосфоресцируетъ. Въ водѣ не растворимъ; крепкой стѣрной кислотой разлагается, при чемъ выделяется HF . Хлорная известь, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, готовится насыщениемъ гашеной извести хлоромъ; для этого надъ $\text{Ca}(\text{HO})_2$ при низкой температурѣ пропускаютъ хлоръ:



Полное превращеніе гашеной извести въ бѣлѣ-милѣвую известь никогда не достигается. Въ смѣси съ $\text{Ca}(\text{HO})_2$ и CaCl_2 бѣлѣмилѣвая известь представляетъ бѣлый порошокъ съ запахомъ хлора. Въ технику ее употребляютъ при бѣленіи, при чемъ ее смѣшиваютъ съ HCl , которая выделяетъ хлоръ, обуславливая процессъ бѣленія. Въ водѣ легко растворяется, при чемъ растворъ имѣетъ щелочную реакцію. При нагреваніи разлагается

на кислородъ и мористый кальций
 Сернокислый кальций, CaSO_4 , находится въ
 природѣ въ двухъ состояніяхъ: безъ кристал-
 лизаціонной воды или съ двумя частицами
 H_2O . Первая соль образуетъ въ природѣ ми-
 нераль ангидритъ, кристаллизующійся
 въ формаль ромбической системы. Вторая соль
 называется гипсомъ, который кристаллизу-
 ется въ большихъ прозрачныхъ кристаллахъ.
 Если осторожно абсорбировать гипсъ, то онъ те-
 ряетъ воду и образуетъ алебастръ, который
 имѣетъ большое примѣненіе въ практикѣ; такъ
 его употребляютъ для лѣтальныхъ работъ, а бо-
 окъ, будучи смѣшанъ съ водою, даетъ ясуное
 тѣсто, легко принимающее вся формь; это
 тѣсто вскорѣ затвердѣваетъ, что происходитъ
 отъ того, что гипсъ, лишённый воды, но облада-
 ющій способностью соединяться съ ней, вступаетъ
 въ соединеніе съ H_2O , и получается кристал-
 лическій $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Гипсъ легче растворя-
 ется въ холодной водѣ, чѣмъ въ горячей. и всего
 лучше при 36° . При накаиваніи до 200°

теряетъ способность соединяться съ водою.
 Фосфорнокислый кальций, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или
 средняя соль находится въ природѣ въ соеди-
 нении съ CaF_2 въ видѣ минерала апатита,
 кромѣ того находится въ костяхъ, въ пометѣ
 птицъ (гуано) и проч. Въ аморфномъ состоянii
 образуетъ большія залежи, носящія назва-
 нiе фосфоритовъ. При вывѣтриванii перехо-
 дятъ въ почву, откуда выбираются растения-
 ми. Будучи такимъ образомъ составной
 частью питанiя растений, фосфорнокальциевая
 соль является необходимою въ почву. Но такъ
 какъ растения уносятъ фосфорную кислоту,
 то и является надобность въ удобренii исто-
 щенной почвы. Въ водѣ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не раство-
 рима, но въ водѣ, содержащей нѣкоторыя соли,
 растворяется. Иногда эту соль переводятъ
 серной кислотой въ другую соль $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$,
 которая составляетъ существенную часть
 такъ называемаго суперфосфата, идущаго
 на удобренiе почвы.

Углекислый кальций, CaCO_3 , въ природѣ распространёнъ въ огромномъ количествѣ и составляетъ цѣлыя геологическія формаціи. Въ аморфномъ состояніи встрѣчается въ видѣ остатковъ раковинъ; въ сплавленномъ видѣ представляетъ мраморъ, а чистый CaCO_3 называется известнякомъ. Затѣмъ животные организмы также содержатъ CaCO_3 ; изъ него состоитъ яичная скорлупа, раковины аммонитовъ и жемчугъ. Иногда CaCO_3 встрѣчается въ кристаллическомъ видѣ, и въ этомъ отношеніи представляетъ примѣръ явленія, называемаго диморфизмомъ; оно состоитъ въ томъ, что вещество съ однимъ какимъ нибудь составомъ кристаллизуется въ двухъ совершенно различныхъ формахъ; такъ CaCO_3 иногда кристаллизуется въ формахъ ромбоэдрической системы и носитъ название известкового шпата; если этотъ шпатъ въ чистомъ видѣ, то называется исландскимъ шпатомъ, совершенно прозраченъ и представляетъ хороший примѣръ двойного преломленія. Въ другой формѣ онъ является въ ромбической системѣ и называется арагонитомъ.

Углекислая соль не растворима в чистой воде, но в воду, содержащую углекислоту, растворяется; если испарять подобный раствор, то CaCO_3 отстывает, чем и объясняется образование сталактитов и сталагмитов. Вода, проходя сквозь почву, содержащую CaCO_3 , и, будучи сама насыщена углекислотой воздуха, растворяет известняк, и выходит на потолок пещеры; здесь, в соприкосновении с воздухом, выделяет CO_2 , — тогда CaCO_3 , являясь уже не растворимой, отстывает, образуя небольшое возвышение; это последнее растет с испарением следующего каплей воды; если же капли будут падать сверху на дно пещеры, то начинается такое же образование сталагмитов. Некоторые минеральные источники также имеют CaCO_3 растворенным, при чем опущенные туда предметы покрываются CaCO_3 . Такая вода называется жесткой. Если жесткую воду употреблять для питания котлов, то в них образуется накипь, которая служит причиной взрыва котла. Объясняется это таким образом: когда вода, содержащая CaCO_3 в растворе, при кипячении совершенно теряет CO_2 , CaCO_3 должен

осаждаться на стенки котла, образуя мало по малу толстую кору. Если теперь вода попадетъ подъ эту корку на раскаленный металлъ, то мгновенно получится большое количество паровъ, что можетъ служить причиной взрыва. — При накаливании CaSO_4 теряетъ SO_2 , не расплавляясь.

Кремнекальциевая соль встрѣчается много въ природѣ и входитъ въ составъ стекла, которое есть двойной силикатъ щелочного и щелочноземельного металла.

Сѣрнистый кальцій, CaS , получается при прокаливании гипса (CaSO_4) съ углемъ. Въ водѣ почти не растворимъ; на воздухѣ разлагается. CaS , а также и все сѣрнистые соединения щелочно-земельныхъ металловъ, обладаютъ способностью флуоресцировать, испуская въ темнотѣ яркій свѣтъ. На этомъ основано приготовленіе свѣтящихся красокъ.

Для сообщенія этимъ краскамъ различныхъ цвѣтовъ примѣшиваютъ соли другихъ металловъ. Другія высшія соединения Ca съ S вѣроятно существуютъ, хотя въ чистомъ видѣ не получены.

Стронций ($Sr = 87$)

Стронций встречается в природе довольно редко в виде углекислой соли, $SrCO_3$ — стронцианита и в виде сернокислой, $SrSO_4$, — целестина.

Металлический стронций был получен электролизом расплавленного $SrCl_2$; это есть металл светло-желтого цвета, разлагающий воду при обыкновенной температуре, с удельным весом $= 2.5$.

Оксид стронция, SrO , получается при накаливании $SrCO_3$, но так как углекислый стронций больше постоянен, нежели $CaCO_3$, и не скоро отдает CO_2 , то обыкновенно накапливают азотнокислую соль. С водой SrO соединяется энергично, при этом образуется гидрат окиси, $Sr(OH)_2$, которая однако от накаливания разлагается. Оксид употребляется сахарном производстве для извлечения сахара из патоки, так как с сахаром SrO образует нерастворимое соединение, сахарат.

Хлористый стронций, $SrCl_2$, получается из $SrCO_3$, расплавляется на воздухе, растворяется в воде, кристаллизуется с $6H_2O$.

Сернокислый стронций, $SrSO_4$, получается от

сильшениа какой-нибудь соли Sr съ стърной кислотой.

Азотно-стронціевая соль, $Sr(NO_3)_2$, получается раствореніемъ углекислой соли въ азотной кислотѣ; употребляется въ пиротехникѣ для получения красныхъ огней.

Углестронціевая соль, $SrCO_3$, находится въ природѣ. Въ кислотахъ легко растворима и служитъ для получения другихъ солей Sr.

Все летучія соединения окрашиваютъ пламя въ кармино-красный цвѣтъ.

Барій ($Ba = 137$)

Барій встрѣчается въ природѣ въ двухъ видахъ: въ видѣ стърнобаритовой соли, $BaSO_4$, которая называется тѣрелымъ шпатомъ, или въ видѣ углекислой соли, $BaCO_3$, - витерита.

Соединенія барія можно было-бы получать изъ витерита, но за рѣдкостью этого минерала приходится имѣть дѣло съ $BaSO_4$, хотя переработка его очень трудна. Въ виду нерастворимости стърнокислаго барія въ воду, приходится накалять смесь $BaSO_4$ съ углемъ; тогда C отниметъ O, и $BaSO_4$ перейдетъ

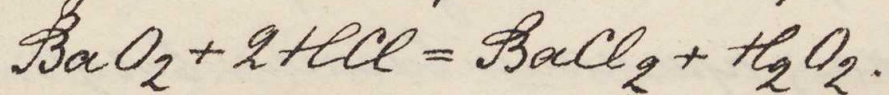
въ BaS , уже растворивший въ воду. Обрабатывъ его соляной кислотой, получаютъ хлористый барій и сероводородъ: $BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$. Изъ этого соединения барій былъ въ металлическомъ видѣ, при посредствѣ сильнаго гальваническаго тока. Полученный барій представляетъ светло-желтый металлъ съ удѣльнымъ весомъ = 3,6; плавится при красно-кашмирномъ жарѣ. На воздухѣ быстро окисляется и разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ.

Изъ кислородныхъ соединений барія известны два: окись барія, BaO , и перекись —, BaO_2 .

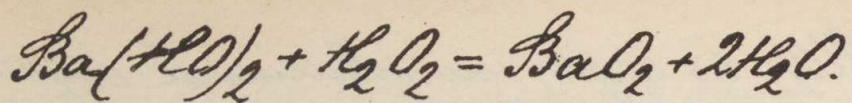
Окись барія, BaO , получается изъ азотнокислой соли, которая при накаливании разлагается съ выдѣленіемъ окисловъ азота; она представляетъ сероватое, пористое вещество, энергично соединяющееся съ водою: $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$, потому она применяется для осушванія газовъ, а также для обезвоживанія спирта, въ которомъ она не растворима. Гидратъ же окиси барія растворимъ въ водѣ и кристаллизуется въ призмахъ съ $8H_2O$.

Растворъ $Ba(NO)_2$ въ воду, называемый баритовой водой, представляетъ сильное основаніе; на воздухѣ онъ поглощаетъ CO_2 и переходитъ въ нерастворимую углекислосеребряную соль. $Ba(NO)_2$ при сильномъ накачиваніи плавится, но не разлагается, хотя теряетъ всю кристаллизационную воду.

Перекись барія, BaO_2 , имѣетъ большое применение, а поэтому получается въ огромномъ количествѣ. Ее можно получать при накачиваніи окиси барія въ струю кислорода, при чемъ температура накачиванія не должна быть больше 350° , иначе при 400° происходитъ обратное разложенье. Этотъ-то легкий переходъ BaO_2 въ BaO утилизируется для полученія кислорода. При этомъ способѣ перекись барія оказывается не чистой, для чего ее разводятъ въ слабой кислотѣ; при этомъ получается хлористый барій и H_2O_2 :



Въ эту смесь прибавляютъ гидратъ окиси барія, отчего осаждается уже чистая BaO_2 :



Перекись барія представляет бѣлый порошокъ. Хлористый барій, BaCl_2 , получается какъ побочный продуктъ при многихъ химическихъ производствахъ; легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется съ двумя частицами воды, въ ромбическихъ таблицахъ.

Азотнокислый барій, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ получается при раствореніи въ HNO_3 — углебаріевой соли; легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется безувѣтными октаэдрами. Употребляется въ пиротехникѣ при приготовленіи зеленыхъ бенгальскихъ огней.

Сернокислый барій, BaSO_4 , встрѣчается въ природѣ въ видѣ тяжелаго шпата. Получается всегда при дѣйствіи серной кислоты или какой-нибудь сернокислой соли на соль барія; не растворимъ въ водѣ и кислотахъ; такая сернобаріевая соль употребляется какъ бѣлая краска; применяется вездѣ: въ бумагу, для вѣса и друг. При накалываніи съ C даетъ растворимый BaS .

Углекислый барий, BaCO_3 , получается осаждением растворимых соединений бария углекислыми щелочами. В природе образует минерал вестеритъ.

Стернистый барий, BaS , получается при прокаливании BaSO_4 съ углемъ; подобно CaS , обладает способностью фосфоресцировать, а потому идетъ для приготовления свѣтящихся красокъ.

Магній ($\text{Mg} = 24$)

Магній, являясь элементомъ той же группы периодической системы, какъ и Ca , Sr , Ba , однако по свойствамъ своимъ приближается къ цинку и кадмию: именно, въ то время какъ для щелочно-земельныхъ металловъ стеринокислые соли являются почти всецѣмъ нерастворимыми, наоборотъ

MgSO_4 характеризуется легкостью растворения.

Магній въ природѣ встрѣчается очень часто, образуя различные минералы: магнезитъ (MgCO_3); такое же соединеніе съ CaCO_3 образуетъ доломитъ, представляющій собой хороший примѣръ изоморфной смеси; соединенія его съ силикатами носятъ названія серпентина, морской пѣнки и т. п.

Минеральные источники, а также морская вода содержат соли магния въ значительномъ количествѣ: знаменитыя Добсонскія воды содержатъ одинъ лишь $MgSO_4$, который находится и въ морской водѣ. Металлическій магній, благодаря довольно большому применению, готовится въ громадныхъ количествахъ. Получается онъ возстановленіемъ хлористаго магнія металлическимъ натріемъ. Но такъ какъ при температурѣ этой реакціи магній улетучивается и, следовательно, можетъ теряться напрасно, то на практикѣ не употребляютъ одинъ $MgCl_2$, но двойную соль, состава $MgCl_2 + NaCl$; тогда температура реакціи возстановленія значительно понижается и въ результатъ получается большое количество Mg . Итакъ, Mg получаютъ при накалываніи смеси изъ $MgCl_2 + NaCl$ и металлическаго натрія, при чемъ реакція выразится уравненіемъ:

$$MgCl_2 \cdot NaCl + Na_2 = 3 NaCl + Mg.$$

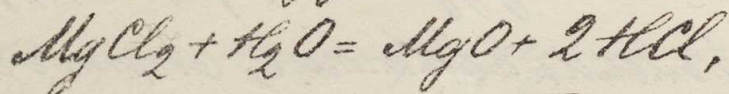
Массу выщелачиваютъ холодной водою; тогда $NaCl$ растворится, а магній отсядетъ, затѣмъ его подвергаютъ перегонкѣ.

Магний представляет собою металл, цветом и блеском похожий на серебро, с удельным весом $= 1,7$; ковкий, вытягивается в проволоку и выливается в формы. При темно-красном калении жарко плавится, легко перегоняется при светлом красном калении жарко. На воздухе не окисляется, а воду разлагает только горячую, но и ту медленно. Будучи нагрет, горит очень интенсивно - белым светом; этот свет содержит в себе много лучей, поэтому и употребляется в фотографии для искусственного освещения. Для дешевой магнии сплавляют с цинком, который тоже способен гореть.

Оксид магния, MgO , получается при горении магния, или уже при накаливании $MgCO_3$ и называется магнезией. Это есть белый, аморфный, весьма объемистый порошок; очень трудно растворяется в воде, сообщая ей слабую щелочную реакцию. Гидрат окиси магния, $Mg(OH)_2$, получается при действии разбавленной щелочи на соль магния в виде белого студенистого осадка; весьма мало растворим в воде. При накаливании вы-

увлекает воду, превращаясь въ MgO .

Хлористый магній, $MgCl_2$, находится во многих источникахъ и въ Страсбургскій залежахъ. Исключительно идетъ для получения металлическаго магнія. Кристаллизуется изъ раствора хлормagneзевой соли въ соляной кислотѣ съ H_2O ; кристаллы на воздухѣ растворяются; при нагреваніи теряетъ воду, и при этомъ разлагается:



такъ что получить безводный хлористый магній этимъ путемъ нельзя; для этого поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ раствору $MgCl_2$ прибавляютъ нашатыря (NH_4Cl); тогда образуется двойная соль состава: $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$, которая при нагреваніи сначала отдаетъ кристаллизационную воду, затѣмъ при 500° NH_4Cl улетучивается и остается безводный $MgCl_2$.

Подобныя же двойныя соли $MgCl_2$ образуетъ и съ KCl и даже съ $CaCl_2$.

Сѣрномагнѣевая соль, $MgSO_4$, встрѣчается во многихъ источникахъ, и называется англійскою или горькою солюю. Въ водѣ легко растворимъ,

кристаллизуется съ $7\text{H}_2\text{O}$ въ ромбоэдрич. или
 даже тонкими илами; при нагревании легко
 отдаетъ $6\text{H}_2\text{O}$, послѣднюю теряетъ только при
 200° . Легко даетъ двойныя соли, представляю-
 щія хороший примѣръ изоморфизма. Въ этомъ
 случаѣ двойныя соли можно разсматривать какъ
 замѣщенія послѣдней частицы воды изоморф-
 ной солью; доказываемая это тѣмъ, что двой-
 ныя соли легко отдаютъ всю воду. Кристаллы
 MgSO_4 на воздухѣ выветриваются. Главное
 употребленіе этой соли въ медицинѣ.
 Углекислая соль, MgCO_3 , встрѣчается въ
 природѣ или въ аморфномъ видѣ (въ доломитѣ),
 или въ кристаллическомъ (въ магнезитѣ). При
 смѣшеніи растворовъ солей магнія съ углекис-
 лымъ калиемъ или натріемъ происходитъ
 некоторое взаимодействие, результатомъ ко-
 тораго является осадокъ бѣлаго цвѣта основ-
 ной соли магнія, а не MgCO_3 , при чемъ часть
 углекислоты выдѣляется. Составъ этой основной
 соли весьма разнотѣн; обыкновенный же составъ
 ея выражается формулой $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 4\text{MgCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Углекислый магний растворяется въ водѣ, содержащей углекислоту. Этими свойствами и пользуются для получения чистаго углекислаго магнія; растворяютъ магнезитъ въ водѣ, содержащей углекислоту, нагреваютъ, затѣмъ сливаютъ съ оставшагося осадка, и, когда отъ нагреванія улетучится вся CO_2 , получаютъ кристаллы средней углемангневой соли, состава $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; но эта соль очень непрочна, и легко переходитъ въ основную соль. Это есть чрезвычайно легкій и рыхлый порошокъ; при накаливании теряетъ CO_2 и переходитъ въ MgO . Это употребляется главнымъ образомъ въ медицину.

Соли фосфорной кислоты не имѣютъ въ технике особеннаго значенія.

Силикаты магнія образуютъ различные минералы, которые идутъ въ большаго количества на различнаго рода издѣлія: ступки, подковы, и т. п.

Группа земельныхъ металловъ.

Въ этой группѣ относятся металлы:

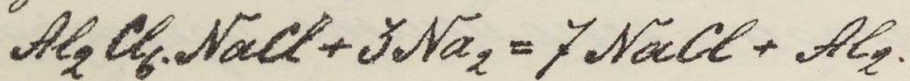
Алюминій ($Al = 27$) и Хромъ ($Cr = 52$),
и также нѣсколько рѣдкихъ металловъ.

Группа эта носитъ названіе земельной на
основаніи землистаго вида окисей металловъ,
входящихъ въ нее. Хромъ же, хотя и не даетъ
такого вида окисей, однако по соединеніямъ
своимъ совершенно изоморфенъ съ алюми-
ніемъ. Достаточно вспомнить изоморфизмъ
сернокислыхъ солей, называемыхъ квасцами.

Алюминій ($Al = 27$).

Въ природѣ алюминій весьма распространенъ
и большей частью встрѣчается въ мине-
ралахъ: полевой шпатъ, разннхъ рода
глины или же чистая окись его, преимуще-
ственно кристаллическая, образуя драго-
цѣнные камни: сапфиръ, синяго цвѣта отъ
присутствія солей кобальта, рубины, крас-
наго цвѣта, должно быть, отъ окиси хрома;
корундъ-безцвѣтный; въ смѣси съ окисью же-
лѣза и кремнеземомъ образуетъ наждакъ.

Металлический алюминий получается въ настоящее время весьма разнообразными приемами. Наибольше распространенный способъ есть способъ Девиля, который вполне сходенъ со способомъ получения магнія, т.е. металлическимъ натромъ возстановляютъ Al изъ двойной соли хлористаго алюминія и $NaCl$. Причиной применения двойной соли такия же, какъ при магніи.

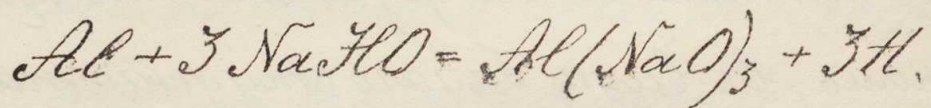


(Здѣсь хлористый алюминій изображенъ формулой Al_2Cl_6 , а не $AlCl_3$ на основаніи опытовъ надъ плотностью пара этого соединенія, которые дали заключеніе о существованіи Al_2Cl_6).

Изъ окисла же Al не возстановляется углемъ ни при какой температурѣ.

Алюминій представляетъ серебристо-бѣлый, блестящій, ковкій, тягучій и твердый металлъ, съ удѣльнымъ весомъ 2,7, такъ что принадлежитъ къ легкимъ металламъ. Около 700° плавится, но не улетучивается. Сплавъ алюминія съ медью (отъ 1 до 12% Al), такъ на =

звасящаяся алюминіевая бронза, представляет собою весьма цѣнный матеріалъ, такъ какъ она весьма хорошо отливается, заполняя всѣ углубленія формы, легкоковка, отливается большой твердостью, эластичностью, прочностью и сравнительной мягкостью, поэтому эту бронзу и употребляютъ на приготовленіе пружинъ и коромыселъ чувствительныхъ вѣсовъ. — Совершенно чистый алюминій во влажномъ воздухѣ не окисляется и сохраняетъ свой блескъ; растворяется въ разведенной соляной кислотѣ съ выдѣленіемъ водорода; въ серной — лишь только въ горячей, — да и то при нагреваніи, а азотная кислота на него совершенно не дѣйствуетъ. Въ водныхъ растворахъ щелочей алюминій растворяется весьма энергично съ выдѣленіемъ водорода, при чемъ образуются алюминаты:



Оксидъ алюминія, Al_2O_3 , или глиноземъ есть единственное кислородное соединеніе Al. Раньше уже упоминалось, что Al_2O_3 находится въ природѣ въ чистомъ видѣ; искусственно оксидъ алюминія

миния получается прокаливаниѣмъ гидрата окиси; это есть бѣлый аморфный порошокъ, плавящійся въ безувѣтную стекловидную массу только въ пламени гремучаго газа. Если прокалываніе произведено при очень большой температурѣ, то никакими кислотами Al_2O_3 растворить нельзя. Природный кристаллическій глиноземъ въ кислотахъ и щелочахъ нерастворимъ, аморфный же растворяется только при нагреваніи.

Гидратъ окиси алюминія, $Al_2(OH)_6$, въ природѣ находится въ нѣсколькихъ минералахъ, между которыми слѣдуетъ отмѣтить баукситъ, имѣющій составъ $Al_2O_3(OH)_4$, представляющій изоморфную смесь съ окисью железа; онъ имѣетъ значеніе благодаря примѣняемости его для полученія металлическаго алюминія. $Al_2(OH)_6$ получается изъ солей алюминія осажденіемъ ихъ щелочами или амміакомъ, въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, легко растворимаго въ кислотахъ и въ KNO_3 .

При прокалываніи гидратъ теряетъ воду и превращается въ Al_2O_3 ; при сплавленіи съ кислымъ слѣснокислымъ каменемъ онъ переходитъ въ слѣсно-

кислый алюминий.

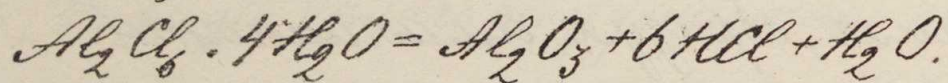
Особенное применение гидратъ окиси алюминія имѣетъ въ красильномъ дѣлѣ. Дѣло въ томъ, что $Al_2(OH)_3$ обладаетъ свойствомъ давать прочныя соединенія съ органическими тѣлами, имѣющими большой молекулярный вѣсъ. Изъ такихъ соединеній особенно важны соединенія его съ красками, которыя въ данномъ случаѣ носятъ названіе лакковъ. Процессъ состоитъ въ томъ, что на тканяхъ дѣлаютъ оттискъ растворомъ гидрата окиси алюминія въ разведенной кислотѣ (например, въ уксусной), затѣмъ проводятъ черезъ растворъ красокъ и проводятъ между нагрѣтыми валами, отчего получаютъ нерастворимыя соединенія, сохраняющія цвѣтъ взятой краски, и отмыть такой рисунокъ нельзя.

Гидратъ окиси алюминія легко растворяется въ щелочахъ, образуя алюминаты.

Алюминатами вообще называется гидратъ окиси алюминія, въ которомъ весь водородъ замѣщенъ одноатомными элементами: К, Na и т. п., отчего и различаютъ алюминаты калия,

алиминатъ натрия и т.д.

Хлористый алюминій, Al_2Cl_6 , получается при нагреваніи алюминія въ струю хлора; на практикѣ же добываніе хлористаго алюминія ведется слѣдующимъ образомъ: берутъ безводную окись алюминія, смѣшиваютъ ее съ углемъ, смазываютъ пачкой, сформуютъ изъ этой тестообразной массы шарики и прокамливаютъ ихъ въ струю хлора, при чемъ Al_2Cl_6 получается въ видѣ бѣлой кристаллической массы, которая можетъ перегоняться; на воздухѣ Al_2Cl_6 притягиваетъ влагу и растворяется. Въ водѣ растворяется съ выдѣленіемъ тепла, а изъ растворовъ выкристаллизовывается съ $4H_2O$, но безводнаго Al_2Cl_6 получить нельзя, такъ при нагреваніи онъ вступаетъ въ соединеніе съ этой водой, и разлагается:



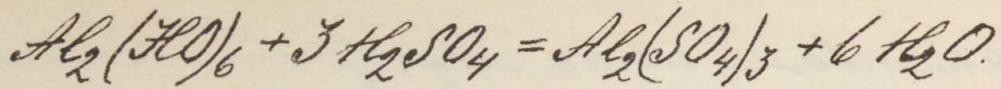
Хлористый алюминій возгоняется около 200° , образуя бѣлыя таблѣтки. Онъ способенъ давать съ нѣкоторыми хлористыми металлами двойныя соли, отличающіяся бѣлыми

постоянством, чем Al_2Cl_6 .

Бромистый алюминий, Al_2Br_6 , и йодистый алюминий, Al_2I_6 , вполне сходны съ мористымъ алюминидомъ и значенія особеннаго не имеютъ.

Фтористый алюминий, Al_2F_6 , встречается въ природѣ въ минералѣ криолитѣ.

Получается при раствореніи глинозема въ плавиковой кислоты. Испаряя насыщенный растворъ, прокаливая, получаютъ безводный Al_2F_6 , кристаллизующійся въ безцветныхъ рабоздрахъ. Изъ особенностей въ свойствахъ Al_2F_6 обладаетъ нерастворимостю, чемъ и отличается отъ другихъ галмоидныхъ соединений Al . Сернокислый алюминий, $Al_2(SO_4)_3$, получается при раствореніи гидрата окиси алюминія въ серной кислоты; на практикѣ его получаютъ нагрѣваніемъ глины съ серной кислотой, при чемъ находящейся въ глиноземе кремнеземъ выделяется въ осадокъ, а $Al_2(SO_4)_3$ остается въ растворѣ, откуда ее получаютъ испареніемъ раствора и выцѣпчиваніемъ.

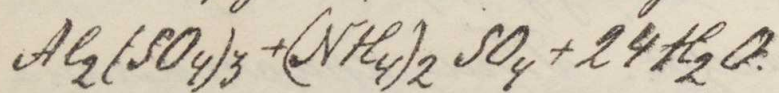


Въ водѣ сѣрноокислый алюминій хорошо раство-
ряется и изъ раствора выдѣляется въ видѣ
перламутровыхъ гибкихъ кристалловъ, съ $18 \text{H}_2\text{O}$.
При прокаливании кристаллическая вода выдѣ-
ляется и остается безводная соль въ видѣ по-
ристой массы. Съ аммиакомъ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ даетъ
также основную соль, какъ и углемаягнѣвая
соль, хотя эта соль мало прочна и уже при
кипятии раствора распадается.

Сѣрноокислый алюминій даетъ съ H_2SO_4 двой-
ную соль, состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, ко-
торая называется квасцями. Квасцы получа-
ются обработкой квасцового камня, представ-
ляющагося основную соль алюминія, соеди-
ненную съ H_2SO_4 ; иногда этотъ минералъ образу-
етъ громадные залежи. Но чаще квасцы при-
готавливаютъ обработкой глины сѣрной кисло-
той. Квасцы въ водѣ легко растворяются (при
 0° — 3 части, при 100° — 855 частей) и изъ раство-
ра выдѣляются въ видѣ прозрачныхъ октаэ-
дровъ, не измѣняющихся на воздухѣ. При на-

зрѣваніи квасцы плавятся въ кристаллизацион-
 ной водѣ, отдають всю воду и превращаются
 въ объемную, обильную, трудно растворимую
 массу — жереные квасцы. При кристалли-
 зации замѣчается, что въ полныхъ октаэдрахъ
 квасцы видѣляются лишь тогда, если растворъ
 содержитъ свободную серную кислоту; если же
 растворъ щелочной, то квасцы получаютъ
 въ кубахъ; средніе же растворы даютъ комби-
 нации вышеозначенныхъ кристаллическихъ
 формъ. Существуетъ цѣлый рядъ квасцовъ, въ ко-
 торыхъ кали замѣщается аналогичными
 ему металлами, какъ-то: натріемъ, литіемъ,
 аммоніемъ и т. п.; серу можно замѣстить
 ее аналогами: селеномъ, телуромъ, а аллюми-
 ній можно замѣстить хромомъ, вѣсмодомъ и т. п.;
 при чемъ форма кристалловъ не измѣняется,
 почему квасцы и представляютъ хороший при-
 мѣръ полного изоморфизма. Квасцы имѣ-
 ютъ большое примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ,
 гдѣ они идутъ на полученіе шизоума, о ко-
 торомъ упоминалось раньше. Изъ всѣхъ квасцовъ

наибольшее распространение имеют аммиачные квасцы, благодаря их дешевизнѣ; составъ ихъ точно такъ же составу калийныхъ квасцовъ:



Аллюминіевы силикаты весьма распространены въ природѣ, образуя много различныхъ минераловъ: полевой шпатъ, слѣббитъ, гранитъ, слюды и т. д. Въ чистомъ видѣ онъ представляетъ глину, которая почти всегда бываетъ окрашена окислами, преимущественно железа, въ различные цвѣта; совершенно же чистый кремнекислый аллюминій называется каолиномъ или фарфоровой глиной, встречающейся сравнительно рѣдко залежами въ видѣ бѣлаго, весьма тонкаго порошка. Если чистую глину смѣшать съ водою такъ, чтобы получилась тѣстообразная масса, и затѣмъ сильно прокалить, то получается твердое, пористое, огнеупорное тѣло, способное противостоять дѣйствию многихъ реагентовъ; въ виду такихъ качествъ и основано употребленіе глины для изготовленія различныхъ издѣлій.

Глину очищают от мушкетиров, заставляя воду протекать надъ глиной, благодаря чему мелкія частицы уносятся. Затѣмъ вода отстаивается и сливается, а изъ осадка образуютъ тѣсто.

Эту массу глины формуютъ, такъ какъ она весьма пластична, и затѣмъ обрезаютъ, при чемъ происходитъ значительное сжатіе объема; но обожженные изделия являются однако не столько пористыми, что не могутъ удерживать жидкости. Для устранения этихъ свойствъ, глину смѣшиваютъ съ мелкоиздробленнымъ полевымъ шпатомъ и часто прибавляютъ мѣлу или кварцеваго песку, которые плавятся при обжиганіи, заполняютъ поры и образуютъ полупрозрачную массу. Съ той же цѣлью обожженные пористые сосуды покрываютъ глазурью изъ полевого шпата. Такимъ же процессомъ изготавляется и фарфоръ. Сосуды изъ него имеютъ большое примѣненіе при химическихъ работахъ, такъ какъ глазурь ихъ не разрушается кислотами.

Изъ соединений алюминія нужно еще упомянуть
 Неоф. Химия

нута чрезвычайно вострою веществу въ красномъ цвѣтѣ — обѣ ультрамаринѣ.

Ультрамаринѣ или лазоревый камень представляетъ собою соединеніе кремнекислаго алюминія съ серой и натромъ. Онъ встрѣчается въ природѣ въ кристаллахъ правильной системы, отчасти безувѣтныхъ, отчасти окрашенныхъ въ различные зеленые, синіе, фиолетовые цвѣта. При прокаливаніи онъ становится матовымъ и пріобрѣтаетъ весьма яркій синій цвѣтъ, причина появленія котораго пока еще не выяснена, хотя полагаютъ, что она зависитъ отъ содержанія сернистыхъ соединеній.

Ультрамаринѣ употребляется, какъ яркая синяя краска, въ живописи и для печатанія тканей. При дѣйствіи на него кислотъ онъ обезцвѣчивается, выдѣляя H_2S . Въ настоящее время ультрамаринѣ добываютъ заводскимъ путемъ, накалывая безъ доступа воздуха смесь изъ глины, соды, угля и серы.

Теперь перейдемъ къ аналогичному съ алюминіемъ соединенію своихъ элементовъ — хрому.

Хромъ ($\text{Cr} = 53$)

Соединения этого металла мало распространены и не встречаются въ природѣ въ большихъ количествахъ; главнѣйшая его руда — это хромистый железнякъ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ — кристаллизуется октаэдрами съ слабымъ металлическимъ блескомъ сѣро-чернаго цвѣта; кромѣ этой руды въ природѣ встречается еще хромовокислый свинецъ.

Всѣ соединения Cr получаютъ изъ хромистаго железняка, хотя обработка его не легка: измельченную руду сливаютъ съ известью и содой, и затѣмъ прокаливаютъ эту тѣсную смесь въ отражательныхъ печахъ; тогда происходитъ реакція, результатомъ которой получается CaCrO_4 , откуда затѣмъ после соответствующей обработки получаютъ K_2CrO_4 . Почти всѣ соединения хрома окрашены въ яркіе цвѣта и многія изъ нихъ употребляются въ красильномъ дѣлѣ, при чемъ эти краски носятъ названіе хромо-.

Металлическій хромъ можно получить возста-

повиеніємъ окиси хрома углемъ, но, такъ какъ хромъ тугоплавокъ, то поэтому возстановляють хлорный хромъ металлическимъ натріемъ, прибавляя нѣсколько цинка, въ которомъ растворяется металлическій хромъ; затѣмъ цинкъ удаляютъ азотной кислотой, и получаютъ металлическій хромъ въ видѣ сѣраго кристаллическаго порошка. Хромъ принадлежитъ къ числу наиболѣе тугоплавкихъ веществъ и не плавится даже при температурѣ плавленія платины.

Углеродъ въсь его = 6, 8. Серная и соляная кислоты растворяютъ его съ выдѣленіемъ водорода, а азотная кислота на него не дѣйствуетъ; на воздухѣ не измѣняется, при накаливаніи же сгораетъ яркимъ свѣтомъ, образуя окись; воду разлагаетъ лишь при накаливаніи.

Съ кислородомъ хромъ даетъ нѣсколько соединений: CrO — закись хрома; Cr_2O_3 — окись хрома; CrO_3 — ангидридъ хромовой кислоты и Cr_2O_7 — перекись хрома. (Последнее соединеніе мало изслѣдовано)

Все вообще соединенія хрома, типа закиси,

мало прочны и легко переходятъ въ соли. Закись хрома имеетъ только одну соль CrCl_2 , которую мы рассмотримъ далѣе. Это же касается хромового ангидрида, то онъ не даетъ солей съ кислотами, а реагируетъ съ основаніями, образуя соли, которые являются, какъ-бы, соответствующими двукислотной кислотой, H_2CrO_4 , хотя такой кислоты въ свободномъ состояніи не существуетъ.

Хлористый хромъ, CrCl_2 , получается при нагреваніи хлорнаго хрома, Cr_2Cl_6 въ струе водорода, отчего выделяется хлороводородъ и хлористый хромъ. Это есть бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ съ голубыми цвѣтами, при чемъ жидкость нагревается; растворъ этотъ чрезвычайно легко поглощаетъ кислородъ воздуха и переходитъ тогда въ соединеніе окиси хрома.

Закись хрома получается изъ CrCl_2 дѣйствіемъ на него гдкихъ щелочей.

Окись хрома, Cr_2O_3 , получается при про-

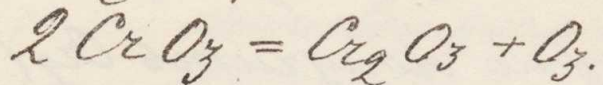
калываніи гидрата (см. ниже)

Гидратъ окиси хрома, $\text{Cr}_2(\text{HO})_6$, осаждается изъ растворовъ солей окиси хрома дѣйствіемъ рѣдкихъ щелочей въ видѣ обильнаго сѣро-голубого осадка, который растворяется въ избытокъ рѣдкаго кали зеленнымъ цвѣтомъ; при кипяченіи щелочнаго раствора снова выдѣляется гидратъ.

Если изъ нормальнаго гидрата $\text{Cr}_2(\text{HO})_6$ выдѣлится одна часть воды, то получается низшая степень окисленія $\text{Cr}_2\text{O}(\text{HO})_4$, которая употребляется какъ зеленая краска, подѣ названіемъ „шпестовой зелени“. Свѣже-осажденный гидратъ окиси хрома хорошо растворяется въ кислотахъ; при значительномъ накалываніи $\text{Cr}_2(\text{HO})_6$ теряетъ всю воду, переходитъ въ безводную окись, которая уже не растворяется въ кислотахъ; въ избытокъ щелочей окъ растворяется съ зеленымъ цвѣтомъ, тогда какъ въ амміакъ съ пріятнымъ розовымъ цвѣтомъ.

Окись хрома, какъ было упомянуто раньше, полу-

чается изъ гидрата, $\text{Cr}_2(\text{HO})_6$; но его можно получить еще при накаливании CrO_3 :



Прокаленная Cr_2O_3 почти не растворима въ кислотахъ. Благодаря ея способности окрашивать кремневые стекла въ изумрудный цвѣтъ, имѣетъ большое применение въ стеклянномъ производствѣ.

Хлорный хромъ, Cr_2Cl_6 , получается подобно хлорному алюминію, накаливаніемъ окиси хрома съ углемъ въ струѣ хлора, при чемъ возгоняется и получается въ видѣ фиолетовыхъ блестящихъ пластинокъ, трудно растворимыхъ въ водѣ и переходящихъ въ растворъ въ зеленый цвѣтъ, откуда кристаллизуется въ зеленыхъ иглахъ, съ вѣстичами воды. Безводнаго же хлорнаго хрома, исходя изъ этой операціи, получить нельзя, такъ какъ $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается на хлороводородъ и окись хрома.

Сѣрно-хромовая соль, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, получается раствореніемъ окиси хрома въ сѣрной

кислоты. Растворъ, сначала зеленый, вскоре принимаетъ фиолетовый цвѣтъ. Изъ такого раствора можно получить $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ въ видѣ небольшихъ октаэдровъ синевато-фиолетоваго цвѣта. Если же фиолетовый растворъ нагревать, то онъ переходитъ въ зеленый; а при испареніи его не выделяются кристаллы, а получается зеленая аморфная масса. Такая переиѣна цвѣтовъ объясняется распаденіемъ средней соли на свободную кислоту и основную соль. Съ сернокислыми солями щелочей $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ образуетъ двойные соли — хромовые квасцы, которые вполне изоморфны съ аммоніевыми квасцами.

Высшія степени окисловъ хрома носятъ характеръ кислотъ.

Хромовый ангидридъ, CrO_3 , получается при дѣйствіи серной кислоты на двухромовокислую соль, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Хотя CrO_3 есть кислотный ангидридъ, однако соответствующей ему кислоты неизвестно; но сами этой кислоты получены и употребляются на практикѣ.

составъ солей хромовой кислоты, напр. соль калия воз-
 ражается такъ: K_2CrO_4 . Исходнымъ матеріаломъ
 получения солей хромовой кислоты служитъ хромо-
 вый железнякъ $FeO.Cr_2O_3$; который при накалива-
 нии со щелочами весьма легко поглощаетъ кисло-
 родъ, при чемъ окись хрома переходитъ въ CrO_3 , а
 этотъ послѣдній соединяется со щелочами и даетъ
 легко растворимую щелочную соль. При такой опе-
 раціи вся масса окрашивается въ желтый цвѣтъ
 и получается средняя соль, состава K_2CrO_4 . Если
 на такой растворъ соли подѣйствовать сыр-
 ной кислотой, то получается двухромокислая
 соль, $K_2Cr_2O_7$; изъ этихъ-то солей и получаю-
 тся все остальные соли хрома. При ходѣ этой
 реакціи выделяющійся CrO_3 при остываніи раство-
 ра кристаллизуется въ видѣ игольчатыхъ кри-
 сталловъ; фильтровать растворъ CrO_3 нельзя,
 такъ какъ онъ дѣйствуетъ на клетчатку,
 при чемъ самъ разлагается сперва на перекись,
 а потомъ переходитъ въ окись; на этомъ основа-
 нии смесь сырн. кислоты съ двухромокислымъ
 калиемъ употребляется какъ окислительная

средство; иногда же (въ лабораторіяхъ) употребляютъ смесь серной кислоты съ CrO_3 , благодаря чему увеличивается окислительное свойство. Кроме хромового ангидрида CrO_3 существуетъ еще одна степень окисленія Cr_2O_7 .

Хромовокислый калий, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, образуетъ ромбическіе кристаллы. Идетъ на полученіе хроміка.

Двухромовокислый калий, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, или хромікъ получается изъ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ съ серной кислотой. После выпариванія раствора кристаллизуется въ крупныхъ красныхъ безводныхъ призмахъ трехклинной системы, весьма постоянныхъ на воздухъ. На $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно смотрѣть, какъ на соль пирохромовой кислоты, соответствующей по составу пиро-серной кислотѣ, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Хромовокислый свинецъ, PbCr_2O_4 , находится въ природѣ въ видѣ красной свинцовой руды. Онъ входитъ въ составъ красокъ, называемыхъ кронами, при чемъ такая краска отличается большой кроющей способностью. Соль эта

при накаливании разлагается съ выдѣленіемъ кислорода, почему и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ применяется для сжиганія органическихъ веществъ. Въ виду того, что при накалываніи этой соли можно произвольно регулировать выдѣляющійся кислородъ, эта соль является незаменимой въ органическомъ анализѣ.

Кромѣ даетъ съ хлоромъ и кислородомъ соединеніе, аналогичное известному уже хлористому сульфурилу, SO_2Cl_2 ; это соединеніе называется хлористымъ хромилемъ.

Хлористый хромилъ, CrO_2Cl_2 называется хлорангидридомъ хромовой кислоты; получается при дѣйствіи соляной кислоты на хромовый ангидридъ:



Это есть кроваво-красная, подвижная жидкость; Водой CrO_2Cl_2 разлагается, такъ что вышенаписанная реакція является и обратной.

Къ хрому слѣдуетъ отнести также слѣдующіе металлы: вольфрамъ, молибденъ и уранъ, но они очень рѣдки.

Тяжелые или рудные металлы.

До сих пор мы рассматривали металлы, удельный весъ которыхъ (исключая хрома) не превышаетъ шести и такіе металлы мы назвали легкими. Теперь же перейдемъ къ группѣ металловъ, удельные веса которыхъ больше шести; такіе металлы встрѣчаются въ природѣ въ видѣ различныхъ рудъ, имѣющихъ постоянный составъ и представляющихъ собою или окиси, напримѣръ: желѣзо, марганецъ и т. п., или сульфиды соединения — свинецъ, медь, желѣзо и т. п., или же, наконецъ, соли (хотя это очень рѣдко), въ родѣ галмеев, состоящаго изъ смеси углекислаго и кремни-кислаго цинка. Рассмотрѣніе такихъ металловъ начнемъ съ группы желѣза.

Желѣзная группа.

Къ этой группѣ относятся слѣдующіе металлы: Желѣзо ($\text{Fe} = 56$), Марганецъ ($\text{Mn} = 55$), Кобальтъ ($\text{Co} = 59$) и Никкель ($\text{Ni} = 59$). Разница въ атомныхъ весахъ кобальта и никкеля равняется нѣсколькимъ десяткамъ.

Эта группа характеризуется следующимъ:
 для всѣхъ элементовъ известны двѣ степени
 окисленія: закисная типа RO , и окисная ти-
 па R_2O_3 . Это касается прочности существующихъ
 соединений, то для элементовъ съ меньшимъ въсомъ
 (сюда относятся железо и марганецъ) наибольшее
 прочными являются окисныя соединения, тогда
 какъ для элементовъ съ большимъ атомнымъ
 въсомъ (кобальтъ и никкель) наибольшей прочно-
 стью отличаются закисныя соединения, въ ко-
 торыхъ они обыкновенно и вступаютъ.

Всѣ эти элементы (Fe , Mn , Co , Ni) обладаютъ резко
 выраженными магнитными свойствами, такъ что
 ими обладаютъ не только металлы въ свободномъ
 состоянн, но и соединения ихъ.

Для некоторыхъ изъ этихъ металловъ известна
 еще третья степень окисленія, типа RO_2 , напр.
 для железа — FeO_2 , которая называется железной
 кислотой; — какъ гаскость, можно привести выс-
 шую степень марганца, состава Mn_2O_7 , называ-
 емую марганцовымъ ангидридомъ.

Железо (Fe=56)

Железо въ металлическомъ состоянiи находится только въ метеорическихъ камняхъ. Въ природѣ очень распространено, при чемъ сѣмьей обыкновенной рудой является FeS_2 - железный колчеданъ, который однако не годится для выдѣлки железа, потому что не существуетъ еще дешеваго способа для удаленiя серы, а примѣсь фосфора и серы придаетъ металлу хрупкость; затѣмъ болотная руда также не годится для приготовленiя железа, такъ какъ она повидимому органическаго происхожденiя и вслѣдствiе этого опять-таки содержитъ серу и фосфоръ. Изъ обрабатываемыхъ рудъ надо отмѣтить: магнитный железнякъ, Fe_3O_4 , встрѣгающійся большими массами (гора Благодать на Уралѣ сплошь состоитъ изъ магнитнаго железняка), красный железнякъ Fe_2O_3 , бурый железнякъ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и глинистый сидеритъ FeCO_3 . Эти руды уже даютъ железо хорошаго качества.

Обыкновенный способъ добыванiя металловъ изъ рудъ сводится на возстановленiе окисей углемъ, такъ

что если руда не представляет уже готового окисла, то её стараются перевести обжиганием или иным способом в один из окислов.

Переработка кислородных руд железа в металлургическое железо по существу весьма проста, потому что окислы железа при сильном накаливании с углем, водородом, окисью углерода, взятыми в избыток, легко восстанавливаются. Но долго усложняется тем, что железо в жару, развиваемой при горении угля, не плавится, а поэтому и не могло бы отделяться от механических примесей, которая находится вместе с железной рудой. Такъ это было бы трудно получать большія массы железа дешевыми способами. Это устраняется следующим, весьма важным для практики, свойством железа, которое состоит в следующем: железо способно при высокой температуре соединяться с небольшим количеством (отъ 2 до 5%) углерода и тогда дает чугуны, способный уже легко плавиться при температуре горения углерода в воздухе; поэтому пря-

мо изъ рудъ металлическаго желѣза не получается, а образуется оно только черезъ дальнѣйшую обработку чугуна; слѣдовательно чугунъ есть первый продуктъ, извлекаемый изъ рудъ. Ставленная масса расплавляется въ печи подъ шлаками, которые есть нѣчто иное примѣси желѣза, ставленныя въ жару печи, и которыя легко могутъ быть удаляемы.

Съ углемъ желѣзо даетъ два соединенія, которыя собственно не представляютъ настоящихъ химическихъ соединеній, такъ какъ желѣзо съ углемъ въ этихъ соединеніяхъ не образуютъ какой-нибудь определенной пропорціи, а, наоборотъ, количество угля въ желѣзѣ сильно колеблется (отъ 2 до 5%); такъ что эти соединенія скорѣе называются растворомъ, и, именно, растворомъ угля въ желѣзѣ; это легко доказывается различными модификаціями, претерпѣваемыми углеродами въ этихъ соединеніяхъ. Эти соединенія желѣза съ углемъ носятъ названіе стали и чугуна, смотря по количеству содержанія угля

и по способу приготовления; въ чугуны, кромѣ угля, содержится еще небольшое количество кремнія, серы и фосфора. Сталь содержитъ нѣсколько меньшее количество углерода (отъ 1 до 2%)

Переработка чугуна на сталь и жельзо производится различными способами, изъ которыхъ типичными являются два: 1, Бессемерованіе и 2, Пудлингованіе, при чемъ оба сводятся къ обезуглероживанію чугуна. Выработка стали и жельза составляетъ важнѣйшую отрасль металлуріи, и подробностей этой выработки мы здѣсь касаться не будемъ, а разберемъ только химическую сторону этихъ процессовъ. Бессемерованіе состоитъ въ томъ, что въ расплавленнѣй до вполне жидкаго состоянія чугуны вдуваются воздухи, который и сжигаетъ находящійся въ чугуны углеродъ въ углекислоту. Второй способъ т.е. пудлингованіе въ существенномъ немногимъ отличается отъ Бессемерованія: чугуны помѣщаются прямо на подѣ отражательной пѣкы и нагреваются до состоянія полужидкой массы, которую отъ времени до времени переворачиваютъ.

Тогда верхний слой чугуна окисляется отъ соприкосновения съ вдуваемымъ воздухомъ. Затѣмъ эту массу складываютъ пополамъ такъ, чтобы при этомъ окисленная поверхность очутилась внутри массы; при такомъ положеніи кислородъ, соединенный съ железомъ, вступаетъ въ реакцію съ углеродомъ, образуется CO_2 и металлическое железо.

Слѣдовательно, повтореніемъ такого рода операций можно достигнуть нужнаго обезуглероживанія. Такъ какъ сталь и железо плавятся при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ чугунъ, то, по мѣрѣ потери углерода, масса загустѣваетъ и по степени образующейся густоты судятъ о ходѣ процесса. Итакъ, химическая сторона обезуглероживанія чугуна состоитъ лишь въ переведеніи углерода въ углекислоту, при чемъ необходимо чугунъ переворачивать, иначе, хотя бы и сдѣлать весь углеродъ, железо превратилось бы въ окисъ. Роль же переворачиванія была выяснена раньше. Въ бессемеровскомъ же способѣ, употребляемомъ только для выдѣлки стали, вдуваемый воздухъ производитъ окисленіе какъ углерода, такъ и железа.

Но перемешивание массы, происходящее отъ движения вдуваемого воздуха, заставляетъ образовавшуюся окись железа реагировать съ углеродомъ чугуна. Следовательно, химическая основа обоихъ процессовъ совершенно одинакова.

Медленно охлажденный чугунъ обладаетъ мягкостью, слабымъ извѣтомъ, не полной растворимостью въ кислотахъ; при дѣйствіи этихъ послѣднихъ онъ оставляетъ осадокъ графита и выделяетъ водородъ; такой чугунъ называется слабымъ или мягкимъ.

Это есть обыкновенная форма, въ которой употребляется чугунъ для отливки разнообразныхъ предметовъ, потому что въ этой составкѣ чугунъ не столь хрупокъ, какъ въ видѣ бѣлаго чугуна, не оставляющаго послѣ растворенія въ кислотахъ частицъ графита, и выделяющаго содержащейся въ немъ углеродъ въ видѣ углеродистыхъ водородовъ.

Тоже также относится къ кислотамъ и сталь: при томъ быстроохлажденная (закаленная) выделяетъ водородъ и графитъ, а медленно охлажденная (мягкая) — углеводороды.

При нѣскольکو разѣ повторяющемся закалываніи и отпусканіи сталь теряетъ свойство закаляться. Химически чистое желѣзо получается пропуска- ніемъ водорода надъ нагрѣтой окисью желѣза въ дѣ чернаго порошка, загорающагося на воздухѣ; такое состояніе желѣза объясняется тѣмъ, что при возстановленіи желѣзо получается въ раз- дробленномъ состояніи, близкомъ къ молекулярна- му, вслѣдствіе чего является такая нестой- кость этого желѣза, которое въ данномъ случаѣ называется пирофорическимъ; плавится оно въ пламени углеродаго газа и по остываніи пред- ставляетъ собою серебрано-бѣлый, мягкій, тягу- чій и ковкій металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 7,84. Раскатанное въ полосы желѣзо представляетъ во- локнистый изломъ; при продолжительности сжа- тій тягучее, волокнистое желѣзо превращается въ хрупкое и кристаллическое; при высокой тем- пературѣ размягчается и способно свариваться. Желѣзо сильно притягивается магнитомъ, но при накалываніи теряетъ это свойство.

Во всѣхъ разжиженныяхъ кислотахъ, даже въ уксусной,

железо выдыхаетъ водородъ; исключение составляетъ лишь азотная кислота; она не растворяетъ железа и даже, напротивъ, побывавъ въ ней, железо теряетъ свойство растворяться въ другія кислоты и получается, такъ называемое, пассивное железо. Объясняется такое явление образованиемъ на поверхности тонкаго слоя окиси, не растворимой въ кислотахъ.

Сухой воздухъ на железо не действуетъ; во влажномъ же оно покрывается слоемъ ржавчины, представляющей собою гидраты различныхъ составовъ и кроме нихъ, еще отчасти аммиака, причины содержания котораго пока не известны.

Въ водѣ, не содержащей воздуха, железо такъ же не измѣняется, но въ водѣ, содержащей углекислоту, ржавеетъ. Хорошо отполированное железо можетъ дольше противостоять окисленію во влажномъ воздухѣ, но какъ скоро появится ржавчина, то она распространяется не только по поверхности, но проникаетъ постепенно и во внутреннюю массу.

Съ кислородомъ железо даетъ двѣ степени окисле-

нія: закись, FeO , и окись, Fe_2O_3 , дающія соот-
вѣствующія соединенія; окислы Fe_3O_4 и FeO_3
мало изслѣдованы. Здѣсь мы будемъ думать
все соединенія железа въ отношеніи ихъ степе-
ни окисленія, и сначала рассмотримъ за-
кисныя, а затѣмъ перейдемъ къ окиснымъ.

Закисныя соединенія.

Закись железа, FeO , получается при нагре-
ваніи гидрата закиси въ видѣ чернаго порош-
ка; въ чистомъ видѣ она мало извѣстна, такъ
какъ сразу поглощаетъ кислородъ и переко-
дитъ въ высшую степень окисленія.

Гидратъ закиси железа, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, получает-
ся въ видѣ бѣлаго осадка, если къ раствору совер-
шенно чистой закисной соли прилить рѣдкой
щелочи. Онъ очень не проченъ и быстро окисляет-
ся, при чемъ измѣняетъ цвѣтъ, переходя сперва
въ темнозеленый, а затѣмъ въ бурый гидратъ
окиси. Въ водѣ мало растворимъ; растворъ
обладаетъ щелочной реакціей и имѣетъ воз-
становляющія свойства.

Сѣрноокислая закись железа, FeSO_4 , или же-

железный купоросъ получается раствореніемъ желѣза въ серной кислотѣ, но на практикѣ для этой цѣли берутъ обыкновенно желѣзные отброски, главнѣйшая масса которыхъ составляетъ ржавину. При дѣйствіи серной кислоты выделяется водородъ, который восстанавливаетъ окисныя соединения желѣза въ закисныя, которые съ серной кислотой даютъ $FeSO_4$. Другимъ источникомъ полученія $FeSO_4$ служитъ желѣзный колледанъ FeS_2 , который предварительно обжигаютъ на воздухѣ, при чемъ одинъ изъ серы улетучивается, соединяясь съ кислородомъ въ SO_2 . Оставленный на воздухѣ FeS поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ $FeSO_4$, который и выщелачивается.

Железный купоросъ представляетъ, какъ и все соли закиси желѣза, кристаллы блѣдно-зеленоватаго цвѣта. Легко растворяется въ водѣ съ слабымъ окрашиваніемъ. Кристаллизуется въ одноклиномъ призмѣ съ 7 частицами H_2O . Изъ семи частицъ $FeSO_4$ шесть выделяется легко при нагреваніи, а последнюю частицу выделяетъ лишь при очень высокой температурѣ,

когда уже начинается разложение железного купороса, при этом выделяется SO_2 , которая идет на получение нордгаузенской кислоты, а кислородное соединение железа употребляется как краска. Железный купорос употребляется в красильном деле и как дезинфекционное средство, исключительно для вырешных ям. Последнее его применение объясняется тем, что он связывает выделяющиеся газы, преимущественно NH_3 и H_2S , с которыми дает определенные соединения. С другой стороны он действует уничтожающим образом на миазмы, так как обезвреживаясь от аммиака закис железом, вследствие своей непрочности, отнимает кислород от окружающей среды и этим убивает миазмы.

Железный купорос с сернокислыми солями щелочных металлов способен давать двойные соли, из которых замечательна его двойная соль с $(NH_4)_2SO_4$, состава $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, отличающаяся большой прочностью на воздухе.

Хлористое железо, FeCl_2 , получается при дѣйствіи сухого хлороводорода на нагрѣтыя железныя опилки въ видѣ бѣлой массы, которая при нагрѣваніи плавится и наконецъ возгоняется. Кристаллизуется въ зеленыхъ призмахъ съ $4\text{H}_2\text{O}$, при чемъ на воздухѣ растрескивается; при высушиваніи же разлагается на HCl и закись железа, которая легко переходитъ въ окись.

Сернистое железо, FeS , получается нагрѣваніемъ железа съ серой, въ видѣ чернаго твердаго и хрупкаго тѣла; получается также осажденіемъ сероводорода изъ закисныхъ соединений железа въ присутствіи щелочи. Употребляется въ лабораторіяхъ для добыванія сероводорода.

Углекислое железо, FeCO_3 , въ природѣ образуетъ варскую руду, — железный шпатъ, а также и минералъ сидеритъ. Растворяется въ водѣ, содержащей угольную кислоту, и въ такомъ растворѣ она находится во многихъ минеральныхъ водахъ, хотя эти послѣднія разлагаютъ FeCO_3 .

FeSO_4 , съ образованіемъ гидрата окиси.

Вообще же закисныя соединения не прочны и легко переходятъ на воздухъ въ соединения окиси, а эти послѣднія подъ вліяніемъ стѣноводорода могутъ быть опять возстановлены въ закисныя.

Окисныя соединения

Окись жельза, Fe_2O_3 , находится въ природѣ въ различныхъ минералахъ, какъ-то: желѣзный блескъ, красная желѣзная руда и т. п.; искусственно готовится прокаливаніемъ солей закиси жельза; а также, какъ побочный продуктъ для полученія нордгаузенской кислоты, и тогда называется музией; представляетъ порошокъ темнокраснаго цвѣта, нерастворимый въ водѣ; въ кислотахъ растворяется, но, если ее прокалить, то тогда она почти не растворима. Употребляется для полировки стекла и металлическихъ предметовъ, а также какъ краска.

Гидратъ окиси жельза, $\text{Fe}_2(\text{HO})_6$, получается въ видѣ обильнаго желто-бураго осадка при осажденіи солей окиси жельза щелочами.

При кипячении осадок уплотняется, теряет воду и превращается в гидрат состава $\text{Fe}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4$, который уже труднее растворяется в кислотах, чем $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

При высушивании и прокаливании $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ сначала легко выделяет воду, затем в некоторый момент загорается т.е. теряет некоторое количество тепла и получающаяся окись становится не растворимой в кислотах. Подобными модификациями гидратов окиси объясняется вышеупомянутая пассивность железа. При кипячении средней уксуснокислой соли железа происходит распадение ее на гидрат окиси, не растворимый в уксусной кислоте, и свободную уксусную кислоту; этим свойством пользуются в качественном анализе. Болотная руда представляет состав $\text{Fe}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6$. Закись-окись железа, Fe_3O_4 , находится в природе, образуя магнитный железняк. Получается при пропускании водяных паров через накаленное железо, отчего ее можно разсматривать как соединение FeO с Fe_2O_3 .

Аморфное железзо, Fe_2O_3 , получается при нагревании железза въ сухомъ морѣ. Въ безводномъ состояннн образуетъ буро-красныя блестящія кристаллическія пластинки, расты- вающіяся на воздухѣ. Легко растворяется въ водѣ и смѣривъ съ красновато-бурнымъ увѣтомъ. Такъ какъ оно свѣртываетъ кровь, то въ меди- цинѣ употребляется какъ кровеостанавливаю- щая жидкость.

Сѣрноокислосое железзо, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, получается при раствореннн окиси железза въ сѣрной кислотѣ; при испареннн раствора полу- чается бѣлая аморфная масса, трудно раство- рима въ водѣ. Съ сѣрноокислыми солями ще- лочныхъ металловъ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ даетъ железные квасцы, представляющіе изъ себя безувѣтные кристалла состава $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Соли окиси железза большей частью бывають окрашены въ желтый увѣтъ, соли закиси — въ зеленый или же безувѣтны.

Кромѣ закиси и окиси железзо даетъ еще одну степень окиси, содержащую вдвое болѣе кислорода,

железная окись, следовательно составъ ея выра-
зится формулой FeO_2 ; но она настолько
непостоянна, что ни въ свободномъ состоянii, ни
въ видѣ гидратовъ не получается, и каждый
разъ, когда являються условiя двойного разло-
женiя, при которыхъ этотъ окиселъ долженъ
выдѣлиться въ свободномъ состоянii, онъ разла-
гается на кислородъ и окись железа. Известны
онъ видѣ солей, типа R_2FeO_4 (R-здесь металлъ),
такъ, напримеръ, известна железнокислородная ка-
лий K_2FeO_4 , а поэтому гидратъ, отбѣгающii
этой соли, долженъ имѣть составъ K_2FeO_4 и
его называютъ железной кислотой.

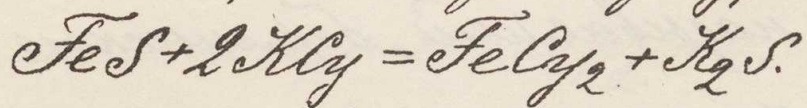
Железо образуетъ съ группой синерода или
циана, CN , характерныя и важныя въ ин-
дустриальной практикѣ соединенiя, а поэтому
мы будемъ разсматривать ихъ отдѣльно
отъ солей окиси и закиси;

Синеродистыя соединенiя железа.

Если какую-нибудь соль закиси железа осади-

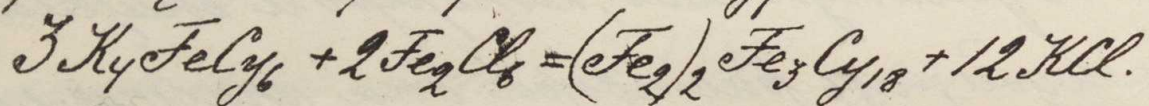
дать цианистый калий, то сначала полу-
 чается белый, быстро синюющий осадок
 цианистого железа, FeCy_2 , который раство-
 ряется въ избытокъ KCN , давая двойную
 соль состава $\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{Kcy}$, получающую назва-
 ние желтой кровавой соли (название „кро-
 ванной“ соли она получила вследствие
 приготовления ея изъ отбросовъ крови,
 собираемыхъ на бойняхъ.) На практикѣ эта
 соль готовится изъ органическихъ азо-
 тистыхъ остатковъ, измельченнаго железа и
 щелочи. Для этой цѣли органическіе остат-
 ки, какъ-то; обрѣзки кожи, роговъ, копытъ, кровь
 и т.п. сливаются съ поташемъ и измель-
 ченный железнавъ и подвергаютъ накаливанию
 въ железные сосуды. Когда органическія
 вещества разлагаются, при чемъ азотъ съ-
 единяется въ присутствіи поташа, слага-
 ются въ синеродную группу CN и образуютъ
 Kcy ; сѣра же, содержащаяся въ бычковыхъ
 веществахъ, реагируетъ съ железомъ, образуя
 FeS ; сплавленную массу оставляютъ стоять

нѣкоторое время, въ продолженіи котораго происходитъ реакція: сернистое желѣзо и цианистый калий вступаютъ въ двойной обмѣнъ съ образованіемъ синеродистаго желѣза и сернистаго калия, что видно изъ уравненія:

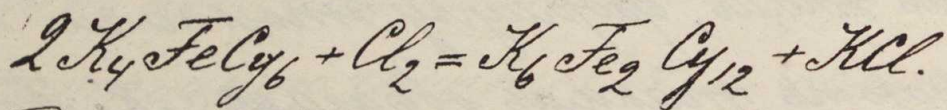


Получающееся FeCy_2 съ избыткомъ KCy соединяется въ желѣзную соль, которую и выщелачиваютъ водой; изъ раствора она кристаллизуется въ плоскіе кристаллы съ $3\text{H}_2\text{O}$. Она не подходитъ подъ типъ обыкновенныхъ двойныхъ солей, такъ какъ въ ней совершенно исчезаютъ характерныя свойства составляющихъ ее солей; въ ней уже нельзя открыть желѣза обыкновенными реактивами на закисное желѣзо; точно такъ же становится неразличимъ и KCy и ядовитыя свойства его пропадаютъ; основываясь на всемъ этомъ, формулу этой соли обыкновенно изображаютъ такимъ образомъ: K_4FeCy_6 . Нѣкоторые принимаютъ эту соль, какъ происходящую отъ желѣзисто-синеродисто-водородной кислоты, съ составомъ H_2FeCy_6 , гдѣ FeCy_6

является радикаломъ, а водородъ можетъ быть замѣщенъ многими другими металлами; желтая соль даетъ осадки различныхъ цвѣтовъ, почти со всеми тѣжелыми металлами; съ солями окиси железа она даетъ осадокъ синяго цвѣта, называемый, берлинскою лазурью, при чемъ весь калий мѣняется мѣсто съ железомъ и реакція выражается уравненіемъ:

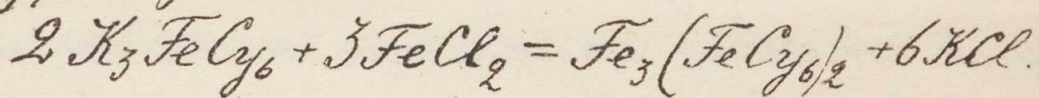


Берлинская лазурь, состава $(\text{Fe}_2)_2\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}$ въ водѣ и минеральныхъ кислотахъ не растворима, но въ растворѣ щавелевой кислоты растворяется и даетъ синія чернила. При неполномъ замѣщеніи калия железомъ получается берлинская лазурь, уже растворимая въ водѣ. Если на желтую кровавую соль действовать газообразнымъ хлоромъ, то получается красная кровавая соль или соль Тмелина:



Смыслъ этой реакціи тотъ, что соль закиси железа при дѣйствіи хлора переходитъ въ соль окиси, составъ которой можно написать раз-

можно: $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 \cdot 6\text{KCy} = \text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ или же сокращаютъ на два для удобства запоминанія: K_3FeCy_6 . Соль эта хорошо растворима въ водѣ съ зелено-ватый цвѣтъ и кристаллизуется въ красныхъ кристаллахъ триклинической системы; кристаллы эти при прохожденіи свѣтовыхъ лучей кажутся красными, а при отраженномъ свѣтѣ — зелеными. K_3FeCy_6 реагируетъ съ солями съ замѣной калия различными металлами. Если дѣйствовать на нее солями окиси железа, то осадка не получается; если же дѣйствовать солями закиси железа, то получается синій осадокъ турнбулевой сини:



Эта послѣдняя соль въ водѣ и кислотахъ не растворяется, щелочами же разлагается.

Упомянемъ еще объ особомъ родѣ легко кристаллизующихся солей, образуемыхъ желтой солью при дѣйствіи азотной кислоты; эти соли содержатъ элементы окиси железа и поэтому называются нитро-железисто-синеродистыми металлами или нитро-пруссидами.

Таже всякъ получаютъ соль натрія состава $\text{Na}_2\text{FeCu}_5\text{NO}$, кристаллизующуюся съ двумя молекулами воды. По формулѣ она представля-
етъ красную кровяную соль, въ которой NaCu замѣщенъ группой NO .

Марганецъ ($\text{Mn} = 55$)

Марганецъ довольно распространенъ въ природѣ и встрѣчается въ различныхъ минералахъ, входя также какъ примѣсь нѣкогда въ горный породы; таже всего встрѣчаются его кислородныя соединения; важнѣйшая въ практическомъ отношеніи его руда — пиролюзитъ — состава MnO_2 ; изъ нея въ технику получаютъ высшія степени окисленія и ею же пользуют-
ся при приготовленіи хлора и кислорода.

Металлическій марганецъ получается изъ окиси прокаливаніемъ ея съ углемъ и представляетъ собою бѣлый металлъ со слабымъ розовымъ от-
тѣнкомъ, плавящійся при очень высокихъ температурахъ въ горнахъ съ продуваніемъ.

На воздухѣ онъ легче окисляется, чѣмъ желѣзо; воду медленно разлагаетъ при обыкновенной темп=

температура и быстрое при нагревании, обладает магнитными свойствами, но только значительно слабее, чем железо, легко растворяется в кислотах, образуя соли закиси; удельный вес $= 7,4$. В последнее время марганец получил обширное применение в сплавах с железом (ферроманган) для приготовления так называемого зеркального чугуна.

С кислородом марганец дает несколько степеней окисления: MnO — закись, Mn_2O_3 — окись, Mn_3O_4 — магнитная окись или закись-окись, MnO_2 — перекись и Mn_2O_7 — ангидрид марганцовой кислоты. Из этих окислов первые три представляют слабые основания, четвертый отличается безразличностью, который даже слабо-кислотными свойствами, а два последних носят уже кислотный характер. Относительно прочности соединений этих окислов можно сказать, что она меняется с переменной условий, так что разными условиями соответствуют свои прочные соединения, которые переходят при переменных условиях в новые соединения. И так

разберемъ эти соотношенія:

1) въ присутствіи водныхъ кислотъ и при нагреваніи болѣе прочнымъ является закись MnO и соответствующія соли.

2) если же производить нагреваніе при отсутствіи воды и въ присутствіи щелочей и при достаточномъ доступѣ воздуха (или вообще окислителя), то замѣчается стремленіе окислиться въ высшей степени и соединенія даютъ соли марганцовистой кислоты, H_2MnO_4 , ангидридъ которой въ свободномъ состояніи не полученъ.

3) если же присутствуетъ вода и щелочь, то происходитъ окисленіе съ образованіемъ перекиси MnO_2 , дальнѣе которой оно не продолжается, глѣвъ и пользуются при регенераціи хлористыхъ остатковъ, такъ какъ тогда получается закись марганца, которая при нагреваніи съ водными растворами щелочи въ присутствіи воздуха переходятъ въ перекись, необходимую для дальнѣйшаго полученія хлора.

Соединенія марганца мы будемъ раздѣлять такъ же на 2 большія группы: закисныя и окисныя.

Закисныя соединенія.

Закись марганца MnO получается въ видѣ темно-зеленаго порошка при прокаливании въ закрытыхъ сосудахъ гидрата закиси или же восстановленіемъ въ струѣ водорода какаго-нибудь окисла. На воздухѣ легко переходитъ въ бурую закись-окись.

Гидратъ закиси марганца, $Mn(HO)_2$ получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка при приливаніи щелочи къ соли закиси; онъ быстро буритъ на воздухѣ, переходя въ высшую промежуточную окись; представляетъ довольно сильное основаніе; не растворяется въ избытокъ прилитой щелочи, а съ кислотами даетъ соли розоваго цвѣта. Изъ солей закиси мы рассмотримъ: хлористый марганецъ, углекислый, сернистый и сернокислый, которые отличаются своимъ постоянствомъ; они отличаются блѣдно-розовымъ цвѣтомъ.

Хлористый марганецъ, $MnCl_2$, получается какъ побочный продуктъ при добываніи хлора изъ перекиси марганца и соляной кислоты; онъ изоморфенъ съ хлористымъ магниемъ и кристалли-

зуется съ $4\text{H}_2\text{O}$ въ розовыхъ таблицахъ. Безводный хлористый марганецъ получается, подобно хлористому магнию. Будучи главной составной частью марганцовыхъ остатковъ, онъ идетъ опять въ дело, т.е. регенерируется для получения хлора. Операция регенерации состоитъ въ получении $\text{Mn}(\text{HClO}_2)_2$, который соединяется съ CaO . А это соединение съ соляной кислотой даетъ хлоръ.

Углекислый марганецъ MnCO_3 образуется въ природѣ марганцовый шпатъ; получается осаждениемъ углекислыми щелочами закисныхъ соединений марганца въ видѣ бѣлаго осадка, который представляетъ углекислую соль.

Сѣрноокислая закись марганца, MnSO_4 , получается какъ побочный продуктъ при получении кислорода изъ перекиси марганца дѣйствиемъ сѣрной кислоты; легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется изъ растворовъ при низкихъ температурахъ въ розовыхъ кристаллахъ съ $7\text{H}_2\text{O}$, изоморфныхъ съ железныхъ купоросомъ; при обыкновенной температурѣ выкристалливается съ $5\text{H}_2\text{O}$, и тогда уже изоморфна

съ мѣднѣмъ купоросомъ; а при болѣе высокихъ температурахъ кристаллизуется съ $4 \text{H}_2\text{O}$.

При нагреваніи кристаллизационная вода легко теряется, за исключеніемъ одной гасицы.

Сѣрнистый марганецъ, MnS , получается при дѣйствіи сѣрнистаго аммоніа на какую-нибудь соль марганца въ видѣ объемистаго осадка тѣлеснаго цвѣта; окисляясь на воздухѣ, онъ бурѣетъ.

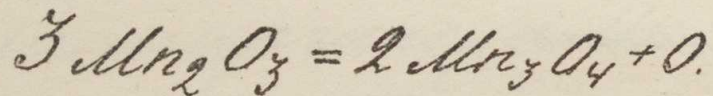
Закисныя соли марганца, подобно магnezіальнымъ солямъ, даютъ двойныя соли, изъ которыхъ замѣчательна двойная амміачная, не дающая съ амміакомъ гидрата закиси, почему и употребляется эта двойная соль при отдѣленіи марганца отъ солей закиснаго желѣза.

Окисныя соединенія.

Окись марганца, Mn_2O_3 , встрѣчается въ природѣ какъ безводная, подѣ названіемъ браунита, и какъ водная, подѣ названіемъ манганита, состава $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; искусственно получаютъ въ видѣ бурого порошка прокаливаніемъ какого-нибудь окисла марганца въ атмосферѣ

рог кислорода; окись марганца представляет слабое основание, не даетъ соли, но некрогная. Въ стѣрной кислотѣ Mn_2O_3 не растворяется; при сильномъ накаливании переходитъ въ закись-окись марганца Mn_3O_4 .

Закись-окись марганца, Mn_3O_4 , получается при окислении закиси марганца, а также при накаливании окиси:



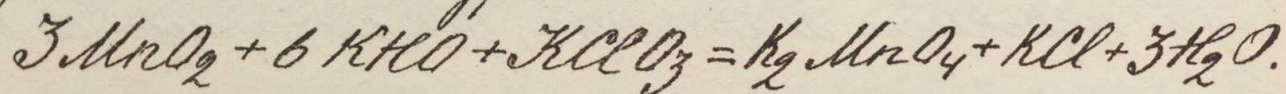
Mn_3O_4 можно разсматривать какъ состоящую изъ Mn_2O_3 и MnO , откуда и названіе: закись-окись. Самостоятельные соли эта степень окисленія не даетъ, но она растворяется въ стѣрной кислотѣ, образуя темно-красный растворъ, въ которомъ содержатся одновременно соли закиси и окиси. Эта степень окисленія есть самая прочная изъ всѣхъ окисловъ марганца.

Перекись марганца, MnO_2 , встрѣчается въ природѣ въ видѣ темностѣрыхъ волокнистыхъ массъ, образуя минералъ пиролюзитъ, въ которомъ однако содержится изъ около 50%, хорошіе сорта имѣютъ отъ 70% до 80% MnO_2

На практикѣ для опредѣленія количества перекиси марганца, заключающагося въ рудѣ, поступаютъ такимъ образомъ: отвѣщенное количество руды обрабатываютъ соляной кислотой и выделяющийся при этомъ хлоръ пропускаютъ въ растворъ іодистаго калия, при чемъ происходитъ вытѣсненіе іода хлоромъ, который (іодъ) титрируютъ (особый приемъ количественнаго анализа) серноватистокислымъ натромъ, тѣмъ и опредѣляютъ количество выделившагося іода, или, все равно, замѣтившаго его хлора въ іодистомъ калии, а значитъ и количество кислорода рода перекиси марганца, заключающейся въ рудѣ. Въ азотной кислотѣ перекись марганца не растворяется, въ серной кислотѣ выделяется кислородъ, а съ соляной — хлоръ. Употребляется какъ исходный матеріалъ для получения всего въ прочихъ соединений марганца, для получения въ большихъ количествахъ хлора, и для технического добыванія кислорода. Гидраты перекиси марганца даютъ нѣсколько, составъ которыхъ можно выразить одной общей формулой $MnO_2 + xH_2O$.
 Георг. Химія Листъ 22.

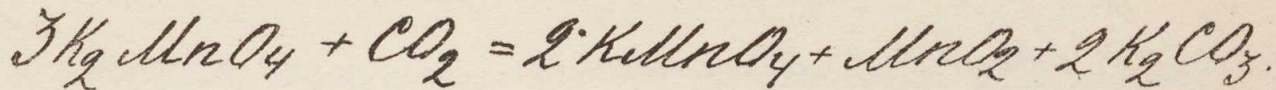
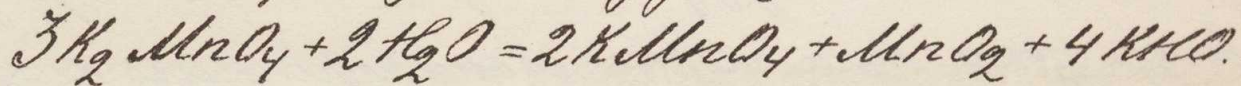
Высшія кислородныя соединенія.

Къ такимъ соединеніямъ принадлежатъ соли марганцовистой и марганцовой кислотъ. Марганцовисто-каліевая соль, $K_2 MnO_4$, получается при прокаливании какого-нибудь окисла съ щелочнымъ кали при доступъ воздуха, при этомъ происходитъ окисленіе взятаго окисла до марганцовистой кислоты, $H_2 MnO_4$, которая съ калиемъ щелочи даетъ $K_2 MnO_4$; для облегченія окисленія прибавляютъ бертолетовой соли или селитры. Реакцію можно выразить такимъ уравненіемъ:



Здѣсь весь марганецъ переходитъ въ марганцовисто-каліевую соль зеленаго цвѣта съ интенсивною окрашивающею способностью. После прокаливанія такую массу выщелачиваютъ небольшимъ количествомъ воды, отчего $K_2 MnO_4$ переходитъ въ растворъ; для выдѣленія соли изъ раствора употребляютъ отстаиваніе, такъ какъ фильтрація невозможна, вследствие окисленія клѣтчатки $K_2 MnO_4$; испареніемъ раствора

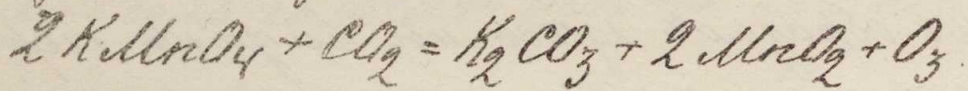
надъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ стёртой кислотой, его получаютъ въ зеленые кристаллы, изоморфныя съ K_2SO_4 . Въ водномъ растворе быстро разлагается при стоянии, выделяя при этомъ бурый осадокъ гидратовъ перекиси марганца, а зеленый растворъ переходитъ въ малиновый цвѣтъ. Въ виду такого легкаго перехода зеленого цвѣта въ малиновый K_2MnO_4 называется минеральнымъ хамелеономъ. Переходъ одного цвѣта въ другой достигается такъ же пропусканіемъ CO_2 . Реакціи, выражающія причину такого перехода, слѣдующія:



Такимъ образомъ здѣсь мы видимъ переходъ марганцовистокаліевой соли въ марганцовокаліевую, которая и обуславливаетъ этотъ малиновый цвѣтъ.

Марганцовокаліевая соль, $KMnO_4$, получается изъ K_2MnO_4 , для чего растворъ этой послѣдней соли кипятятъ, и для облегченія перевода пропускаютъ въ растворъ углекислый.

газъ, отъ чего происходитъ вторая изъ раньше на-
писанныхъ реакций. После этого растворъ от-
стаиваютъ, сливаютъ и выпариваютъ, получая
такимъ образомъ красные кристаллы монокли-
нической системы, изоморфные съ K_2SO_4 . Марган-
цовокалиевая соль принадлежитъ къ весьма силь-
нымъ окислителямъ; она даже окисляетъ клет-
чатку при обыкновенной температурѣ; на ея
непрѣтность основано такъ же и употреблеііе ея
для дезинфекцій, наливая растворъ ея въ откры-
тые сосуды, при чемъ $KMnO_4$ подъ дѣйствіемъ
углекислоты воздуха выделяетъ кислородъ въ
видѣ озона или скорѣе озонированнаго кислорода,
убивая вредныя миазмы:



При сливаніи воднаго раствора марганцовокале-
лаго калия съ разкислою калии получается мар-
ганцовокислородокислая соль, при чемъ выделя-
ется кислородъ. Если $KMnO_4$ внести въ ацетар-
денную серную кислоту, то выделяются зеле-
ныя капли марганцоваго ангидрида, Mn_2O_3 .

Кобальтъ ($\text{Co} = 59$) и Никкель ($\text{Ni} = 59$)
Атомные веса, обозначенные здѣсь числомъ 59,
разнятся лишь въ десятыхъ единицахъ.

Въ природѣ эти металлы всегда сопровождаютъ другъ друга и имѣютъ весьма близкое между собой сходство, какъ въ химическомъ, такъ и физическомъ отношеніи. Удельный весъ кобальта = 8,5, а — никкеля = 9, вслѣдствіе чего мы и будемъ разсматривать ихъ параллельно.

Важнѣйшими рудами для кобальта являются мышьяковистый кобальтъ, вступающійся въ блестящихъ кристаллахъ правильной системы, и кобальтовый блескъ очень сходный съ перовитомъ; для никкеля существуютъ подобныя же руды: купферниккель, состоящій изъ мышьяковистаго никкеля и никкелевый блескъ. Кроме этого оба металла находятся въ метеоритахъ.

Добываніе металловъ изъ этихъ рудъ производится обжиганіемъ и возстановленіемъ полученныхъ окисловъ углемъ при накаливаніи. Никкель и кобальтъ будемъ разсматривать въ соединеніяхъ отдѣльно, такъ какъ существуетъ некоторая разница въ свойствахъ.

и. Никкель имѣетъ сѣроватый серебристый цвѣтъ, весьма тягучъ, такъ что изъ него можно вытянуть весьма тонкую проволоку. Красивый цвѣтъ никкеля, блестящая полировка, которую онъ можетъ принимать и которую сохраняетъ на воздухѣ, потому что не окисляется, дѣлаютъ этотъ металлъ пригоднымъ на многія издѣлія. Особенно стали въ послѣднее время довольно часто покрываютъ никкелемъ другіе металлы и дѣлаютъ изъ него оттиски медалей. Кобальтъ имѣетъ болѣе темный цвѣтъ, съ нѣкоторымъ красноватымъ оттенкомъ; по тягучести онъ одинаковъ съ никкелемъ. Оба эти металла трудноплавки, температура ихъ плавленія лежитъ между температурой плавленія золота и железа; на воздухѣ окисляются труднѣе железа. Слабыя кислоты на кобальтъ и никкель дѣйствуютъ очень медленно; соляная и серная кислоты, даже разбавленныя, растворяютъ ихъ; но лучшимъ растворителемъ нужно считать азотную кислоту; такіе растворы содержатъ соли закиси.

Съ кислородомъ они даютъ двѣ степени окисленія: закиси CoO и NiO , и окиси Co_2O_3 и Ni_2O_3 .

Соли известные только закисный, солей окисных для никкеля совсѣмъ нѣтъ, кобальтъ же имѣетъ нѣкоторые двойные соли, отбѣгающіе окиси. Теперь рассмотримъ въ частности нѣкоторые соединенія какъ для кобальта, такъ и для никкеля.

Соединенія кобальта.

Закись кобальта, CoO , можетъ быть получена въ видѣ желтаго порошка прокалываніемъ гидро-та, получающагося осажденіемъ солей закиси щелочами. (Если къ раствору солей кобальта прибавить раствора родка кали, то отсюда даютъ основныя соли синяго цвѣта). Если же въ кипящій растворъ щелочи влить кипящій же растворъ кобальтовыхъ солей, то получается розовый осадокъ гидрата закиси, $\text{Co}(\text{HO})_2$.

Соли кобальта имѣютъ обыкновенно розовый цвѣтъ, ели въ безводномъ видѣ — синий; водные растворы имѣютъ также розоваго цвѣта; эта перемена, зависящая отъ соединенія съ водою, даетъ поводъ употреблять растворъ хлористаго кобальта, какъ симпатическія чернила; если написать разведеннымъ растворомъ хлористаго кобальта на

бѣлой бумагой, то написанное не будетъ видно вслѣдствіе весьма слабаго цвѣта, свойственнаго раствору кобальтовой соли, а послѣ высыхання написанное будетъ незаметно. Но если нагрѣть бумагу, то розовая соль переходитъ въ безводную голубую и написанное появляется явственно; при охлажденіи же оно, притягивая влагу, опять пропадетъ.

Хлористый кобальтъ, CoCl_2 , получается при раствореніи гидрата закиси, или самого металла въ соляной кислотѣ; онъ легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется изъ раствора въ розовато-красныя призмы съ $6\text{H}_2\text{O}$, изоморфныя съ хлористымъ магниемъ. употребле́ніе его для синтетическихъ чернилъ приведено раньше.

Сернокислый кобальтъ, CoSO_4 , розоваго цвѣта, изоморфенъ съ сернознымъ купоросомъ, следовательно кристаллизуется въ призмы съ $7\text{H}_2\text{O}$.

Безводная соль CoSO_4 отличается своимъ постоянствомъ, такъ что даже при весьма сильномъ накаливаніи не разлагается.

Особенное значеніе для кобальта имѣютъ нѣкоторые его

окисныя соединения.

Окись кобальта, Co_2O_3 , можетъ быть получена въ видѣ гидрата изъ закисныхъ солей пропусканиемъ хлора черезъ растворъ рѣдкого кали или рѣдкого натра, въ которыхъ возбуждена окись кобальта; гидратъ окиси получается въ видѣ бурно-чернаго осадка, нерастворимаго въ щелочахъ; соляная же кислота растворяетъ его, при чемъ видѣется моръ и получается закисная соль. Окись кобальта можетъ быть также получена при нагреваніи азотнокобальтовой соли.

Наиболѣе прочными солями являются нѣкоторыя двойныя соли; изъ нихъ упомянуть о двухъ: двойная закисная соль азотнокислаго кобальта и калия и такая же окисная соль. Если взять средній растворъ соли закиси кобальта и прилитъ къ нему средній же растворъ азотнокислаго калия, то получается желтый осадокъ двойной соли состава: $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, въ холодной водѣ очень трудно растворимый, а въ горячей растворяющійся довольно легко. Если же растворъ подкислить уксусной кислотой, то получается желтый же осадокъ окисной соли, мало растворимый.

Георг. Акимъ. Листъ 23.

мый въ холодной и въ горячей водѣ: $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$.
 Замѣчательно отношеніе водной закиси кобальта къ амміаку; амміакъ растворяетъ осадокъ водной закиси кобальта, образуя буроватую жидкость, которая на воздухѣ становится темнѣе и подъ конецъ приобретаетъ ярко-красный цвѣтъ; подобно сѣ нашатрыя препятствуетъ осажденію кобальтовыхъ солей амміакомъ, такъ какъ тогда получается въ прибавленіи амміака буроватый растворъ, изъ котораго, какъ и изъ предыдущаго, жидкое кали не выдѣляетъ закиси кобальта; въ этотъ растворъ принадлежитъ особое сравнительно прочное соединеніе, носящее названіе амміагнокобальтовыхъ солей или кобальтіаковъ.

Если къ раствору солей кобальта прилить раствора ціанистаго калия, то сперва образуется осадокъ, который въ избытокъ KCN растворяется, образуя двойную закисную соль, но только въ этой соли характеръ основаній не исчезаетъ т. е. она реагируетъ съ кислотами; такъ, напримѣръ, слабѣйшая соляная кислота разрушаетъ ее, выдѣляя вновь осадокъ синеродистаго кобальта $\text{Co}(\text{CN})_2$. Если растворъ

Этой соли прокипятить при большомъ доступѣ воздуха, то происходитъ окисленіе закисной соли въ окисную, или тождественный съ красной кровяной солью составъ; для кобальтовой соли это выражается формулой: K_2CoS_2 ; изъ этой соли солидная кислота уже не представляетъ синеродистаго кобальта, а представляетъ кислоту, подобную уксусно-синеродисто-водородной. Для никкеля такого соединенія, аналогичнаго съ солью Гмелина, а равно и двойной окисной азотистокислой соли не известно.

Безводный кобальтовый соединеніи употребляютъ какъ синій краски; при сплавленіи съ бурой кобальтовый соединеніи даютъ характерное темное-синее стекло, поему и употребляютъ буру въ лабораторіяхъ для опредѣленія присутствія кобальта; силикаты кобальта также представляютъ собой темно-синій стекла.

Соединенія никкеля.

Никкель, какъ мы уже говорили представляетъ очень большое сходство съ кобальтомъ, поему о немъ мы будемъ говорить вкратцѣ.

Закись никкеля, NiO , получается прокаливаниѣмъ гидрата ея $Ni(HO)_2$ или углекислой соли въ видѣ зеленовато-сѣраго, въ водѣ не растворимаго порошка. Закись никкеля осаждается щелочами, но въ амміакѣ растворяется.

Амміачный растворъ никкеля обладаетъ способностью растворять шелкъ, подобно тому какъ такой же растворъ окиси меди растворяетъ клетчатку.

Окись никкеля, Ni_2O_3 , совершенно подобна кобальтовой; соответствующихъ солей не даетъ. Она получается изъ закиси темъ же путемъ, какъ и окись кобальта - действуютъ на нее моромъ въ присутствіи нѣдкаго кали, при чемъ отъ взаимодѣйствія хлора съ KHO получается $KClO$, на счетъ кислорода котораго и происходитъ выдѣленіе окиси никкеля, представляющей изъ себя чернобурый порошокъ.

Гидратъ окиси никкеля, $Ni(HO)_2$, представляетъ свѣтло-зеленый осадокъ; обезвоженная закись-желтаго или сѣраго цвѣта.

Никкель употребляется въ технику для полученія

нѣкоторые сплавы. Аргентанъ — новое серебро — состоитъ изъ меди, никкеля и цинка. Въ новѣйшее время никкель употребляютъ для покрыванія желѣзныхъ и медныхъ предметовъ, чтобы придать имъ красивый видъ и предохранить ихъ отъ ржавленія.

Соли никкеля зеленого цвѣта и изоморфны съ солями магнiя, наприимръ: хлористый никкель, $NiCl_2 + 6H_2O$, сернокислый никкель, $NiSO_4 + 7H_2O$.

Цинкъ ($Zn = 65$)

Цинкъ представляетъ большое сходство съ магнiемъ, но мы отдѣляемъ его отъ второй группы по причинѣ большого удѣльнаго вѣса и другихъ его физическихъ свойствъ.

Въ природѣ цинкъ встрѣчается преимущественно въ видѣ двухъ рудъ: цинковой обманки состава ZnS и углекислаго цинка, который въ чистомъ видѣ называется цинковымъ шпатомъ, и нечистомъ — гальмеемъ.

Для полученiя металлическаго цинка руды его обжигаютъ и полученную окись возстановляютъ углемъ. Возстановленiе, вслѣдствiе легкости цинка, производится въ закрытыхъ глинахъ —

ныхъ сосудовъ и улетучивающійся цинкъ собира-
 ется въ приёмникъ, главнымъ образомъ въ видъ
 сплавленной массы - королюка и отчасти въ ви-
 дъ мелкаго порошка цинковой пыли, содержа-
 щей слѣды цинка съ его окисью. Затѣмъ цинкъ
 отливаютъ въ наковки или плоскія таблицы.
 Прогорѣлый цинкъ содержитъ примѣсь, изъ кото-
 рой самой важной является мышьякъ. Удаленіе его
 основано на болѣе легкой окисляемости сравнитель-
 но съ цинкомъ и потому на практикѣ для этой
 цѣли къ расплавленному цинку прибавляютъ се-
 литры, которая весь мышьякъ окисляетъ въ
 мышьяковую кислоту, легче отдѣляемую отъ Zn.
 Металлическій цинкъ имѣетъ синевато-бѣлый
 цвѣтъ, кристаллическій изломъ; при обыкновенной
 температурѣ онъ хрупокъ, но нагрѣтый до 130°
 онъ становится мягкимъ и тягучимъ, такъ что
 его можно ковать и прокатывать черезъ валы;
 при повышеніи температурѣ ковкость его умень-
 шается, такъ что при 200° онъ становится на-
 столько хрупкимъ, что его можно истолочь въ ступ-
 кѣ. Удельный вѣсъ его = 6,9; онъ плавится при

433° и кипитъ при 1050° ; паръ его воспламеняет-
ся на воздухѣ и сгораетъ свѣтлымъ, блестящимъ,
зеленоватымъ пламенемъ въ окись цинка.

Какъ влажный, такъ и сухой воздухъ мало дѣйству-
ютъ на цинкъ и окисляютъ его только съ поверхно-
сти и получающаяся окись предохраняетъ его отъ
дальнѣйшаго окисленія; онъ находитъ поэтому
большое примѣненіе въ формѣ листовъ для раз-
ныхъ подбоекъ, его употребляютъ также для по-
крытій, желѣзные листы защитительнымъ
слоемъ; такое, покрытое цинкомъ, желѣзо назы-
вается гальванизированнымъ.

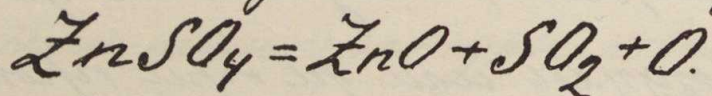
Цинкъ легко растворяется въ разведенномъ кис-
лотамъ, выдѣляя водородъ; онъ входитъ въ составъ
многихъ сплавовъ, какъ напримѣръ: латуни, ней-
зильбера, томпака и т.д. Съ кислородомъ
цинкъ даетъ одну степень окисленія - окись.

Окись цинка, ZnO , получается сжиганіемъ
цинка на воздухѣ или же при прокаливаніи
гидрата $Zn(OH)_2$, получающагося при осажде-
ніи солей цинка щелочами. Окись цинка пред-
ставляетъ бѣлый, аморфный порошокъ, который

при нагревании желтеетъ, но при охлажденіи снова принимаетъ первоначальный цветъ.

Окись цинка употребляется какъ бѣлая краска, подъ названіемъ цинковыхъ бѣлилъ вѣсто свинцовыхъ, измѣняющихся на воздухѣ, содержащихъ сероводородъ. Но ZnO обладаетъ плохой кроющей способностью и тѣмъ уступаетъ свинцовымъ бѣлиламъ, отличающимся идеальной кроющей способностью.

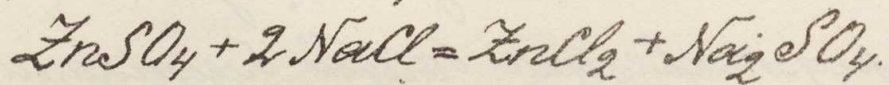
Сернокислый цинкъ, $ZnSO_4$, известный подъ названіемъ бѣлаго или цинковаго купороса, получается какъ побочный продуктъ при добываніи водорода. Въ водѣ хорошо растворяется и кристаллизуется въ безувѣтныя кристаллы съ 7 частицами воды, изоморфныя съ горькой солью и, подобно ей, способна легко отдавать 6 частицъ воды. При накаливаніи разлагается съ выдѣленіемъ кислорода:



Углекислый цинкъ, $ZnCO_3$, въ природѣ образуетъ цинковый шпатъ; изъ раствора цинковыхъ солей углекислыя соли целой осаждаются.

основную соль въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка; при землѣ часть улекислоты выделяется.

Хлористый цинкъ, $ZnCl_2$, образуется при сгорании цинка въ хлорѣ въ видѣ бѣлой аморфной массы, которая улетучивается при красно-кашмиральномъ жарѣ. Онъ растворяется на воздухѣ, легко растворяется въ водѣ. Это соединеніе получается также при раствореніи цинка въ соляной кислотѣ или же перегонкой смеси окислительнаго цинка и хлористаго натрія.



Въ виду большой гигроскопичности $ZnCl_2$ служитъ сильнымъ обезвоживающимъ средствомъ, отнимая даже химически присоединенную воду; имъ пропитываютъ дерево для предохраненія его отъ гніенія.

Крѣпкіе растворы хлористаго цинка фильтровать нельзя, такъ какъ онъ разрушаетъ клетчатку. Если крѣпкій растворъ хлористаго цинка слѣщать въ наибольшее количество съ окисью цинка, то получается основная соль, обладающая большою твердостью и имѣющая применение на практикѣ, какъ замазка для склеиванія предметовъ, назначенныхъ для пребы-

Георг. Химія Листъ 24.

всплывъ въ воду; сплывающая съ толченымъ стекломъ.
она представляетъ весьма твердый цементъ.

Кадмій ($Cd = 112$)

Кадмій постоянно встрѣчается вмѣстѣ съ цинкомъ и содержится въ незначительномъ количествѣ въ большей части цинковыхъ рудъ.

Такъ какъ кадмій кипитъ при 180° т. е. гораздо ниже цинка, то въ первыхъ горючихъ, получающихся при перегонкѣ цинка, всегда содержится значительное количество кадмія. — до пяти процентовъ. Кадмій представляетъ блѣднѣйшій ковкій металлъ, имѣющій удѣльный вѣсъ = 8,67 и плавящійся при 315° ; онъ легче цинка, легко вытягивается въ проволоку и листы. Во всякомъ отношеніи онъ менѣе энергиченъ, чѣмъ цинкъ; такъ онъ съ трудомъ разлагаетъ воду и то только при сильномъ накаливаніи. Даже на кислотѣ онъ дѣйствуетъ медленно, но все же выдѣляетъ водородъ. Накаленный на воздухѣ, онъ горитъ блестящими пламенемъ, образуя окисъ кадмія, CdO , бурого цвѣта.

Все соли кадмія безцвѣтны, (если не считать сернистаго кадмія, который желтаго цвѣта),

сходны съ содами цинка, но не изоморфны съ ними: наприимѣръ, стѣрнокислый кадмій бѣлаго цвѣта, кристаллизуется съ 4 частями воды, между тѣмъ какъ стѣрнокислый цинкъ съ $7\text{H}_2\text{O}$.

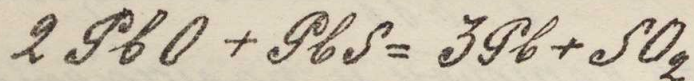
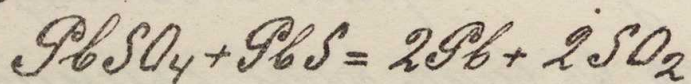
Стѣрнистый кадмій, CdS , желтаго цвѣта, употребляется какъ краска.

Сплавы кадмія съ другими металлами отличаются низкой температурой плавленія; такъ сплавъ Вуда (составъ его: Bi , Pb , Sn , Cd) плавится уже при 75° .

Свинецъ ($\text{Pb} = 206$)

Свинецъ приближается по своимъ свойствамъ ко второй группѣ и именно къ высшему по атомному вѣсу члену ея — барію. Онъ также встречается въ природѣ въ видѣ руды свинцоваго блеска состава PbS , изъ которой и получается въ металлическомъ видѣ или простымъ обжиганіемъ въ отжигательныхъ печахъ и затѣмъ возстановленіемъ углемъ, или уже возстановленіемъ железомъ, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ получается стѣрнистое железо и свинецъ, скопляющійся на днѣ печи надъ шлаками. Въ послѣднее время вводится все больше и больше по-

вый способ обработки свинцового блеска, такъ называемый англійскій способъ, который состоитъ въ слѣдующемъ: руду обрезаютъ при доступѣ воздуха, но не вполне, а только до известной степени, устанавливаемой опытомъ. При этомъ часть стёрнистаго свинца, вполне лишенная стёрны, пере-
 вращается въ окись PbO , часть же, присоединяя кислородъ, даётъ стёрнокислую соль свинца, $PbSO_4$, и наконецъ часть остается остаетсѣ нетрокнутой, въ видѣ PbS . Затѣмъ всю массу хорошо перемѣшиваютъ и нагреваютъ уже безъ доступа воздуха въ закрытыхъ сосудахъ. При этомъ какъ $PbSO_4$, такъ и PbO реагируютъ съ PbS , давая металличе-
 ский свинецъ:



Металлическій свинецъ представляетъ металлъ серо-бѣлаго цвѣта, съ синеватымъ отливомъ. Онъ весьма мягокъ и ковокъ и можетъ быть проката-
 танъ въ листъ и вытянутъ въ проволоку, но такіе проволоки мало сопротивляются разрыву; удѣльный вѣсъ его = 11,4, а точка плавленія будетъ 325° .

Въ сухомъ воздухѣ мало измѣняется, но во влажномъ покрывается тонкимъ серымъ слоемъ закиси свинца, переходящей потомъ въ окись, далѣе гидратъ окиси и, наконецъ, поглощая углекислоту воздуха, въ большій на-
летъ углекислаго свинца. Въ чистой, не содержащей воздуха, онъ окисляется, образуя водную окись свинца, которая отчасти растворяется въ водѣ.

Если вода содержитъ аммиачныя или азотнокис-
лыя соли, то свинецъ еще легче растворяется; на-
оборотъ, если вода содержитъ сернокислыя соли
или углекислыя (жесткая вода), то свинецъ меньше
растворяется, такъ какъ покрывается тонкимъ
слоемъ углекислой и сернокислой солей свинца,
который се предохраняетъ металлъ отъ дальнѣй-
шаго окисленія. Изъ всего этого видно, что сви-
нецъ не представляетъ идеальнаго металла
для водопроводныхъ трубъ, тѣмъ болѣе что какъ
онъ самъ, такъ и соединения его отличаются
ядовитостью. Слабая соляная и серная кис-
лоты не растворяютъ свинца, азотная же
кислота растворяетъ его легко, точно такъ же
и крепкая серная кислота, требующая однако

нѣ котораго нагрѣванія.

Въ кислородѣ свинецъ даетъ нѣсколько степеней окисленія, именно: закись Pb_2O , окись PbO , перекись PbO_2 и промежуточную между окисью и перекисью Pb_3O_4 , которую рассматриваютъ какъ соединеніе окиси съ перекисью: $2PbO + PbO_2$, что оправдывается тѣмъ, что при раствореніи въ азотной кислотѣ, она даетъ соль окиси и перекиси.

По Менделѣевской системѣ свинецъ относится къ группѣ углерода т.е. элементовъ четырехъ-эквивалентныхъ и дѣйствительно свинецъ таковыя являясь въ одномъ органическомъ соединеніи $Pb(C_2H_3)_4$, а также и въ перекиси — PbO_2 , но большинство солей свинца соотвѣтствуютъ окиси, въ которой онъ является двухъ-эквивалентнымъ.

Закись свинца, Pb_2O мало извѣстное вещество, являющееся въ видѣ стараго налета на металлическомъ свинцѣ при окисленіи его на воздухѣ; чистая закись получается въ видѣ стараго порошка при прокаливаніи щавелевосвинцовой соли; она растворяется въ кислотахъ съ выдѣленіемъ металлическаго свинца.

Оксид свинца, PbO , получается при прокаливании свинца на воздухе в виде темно-серого порошка; она легкоплавка; расплавленная оксид при охлаждении застывает в красновато-желтую гешуйчатую-кристаллическую массу, называемую свинцовым глетом, который применяется преимущественно для получения свинцовых сплавов, а также при варке высыхающих масел.

Она растворяется в крепких щелочах. При действии щелочи на соли свинца сперва осаждается основная соль, которая при дальнейшем приливании щелочи переходит в гидрат бледно-желтого цвета, растворимый в избытке щелочи. В воде он несколько растворим, при прокаливании легко отдает гидратную воду, превращаясь в оксид

Сурик, Pb_3O_4 , получается при нагревании глета до 400° при доступе воздуха и представляет собою порошковатое красное тело, употребляющееся как краска; кипячением с азотной кислотой получается легко высыхающая краска. При действии соляной кислоты на сурик выделяется хлор; от азотной же кислоты образуется растворимая

азотносвинцовая соль и осаждается перекись свинца. Перекись свинца, PbO_2 , бурое порошковатое тело, нерастворимое в воде, легко отдающее кислород; переходя в более постоянное окисное соединение; такъ, напримеръ, струя створодорода, пущенная на перекись свинца, легко загорается на счетъ кислорода перекиси.

Соли свинца, какъ мы уже говорили, имѣютъ большое сходство съ солями металловъ второй группы, въ особенности съ солями барія. Сходство это заключается въ нѣкоторой растворимости гидрата, а также въ растворимости другихъ солей; такъ, азотнокислая и хлористая соли растворимы вѣ воде, а створнокислая, углекислая и хромовокислая — не растворимы.

Азотнокислый свинецъ, $Pb(NO_3)_2$, получается раствореніемъ свинцоваго листа въ азотной кислотѣ; кристаллизуется въ безводныхъ правильныхъ октаэдрахъ бѣлаго цвѣта. При нагреваніи онъ разлагается на окись свинца, азотоватый ангидридъ и кислородъ; растворимъ вѣ воде.

Углекислый свинецъ, $PbCO_3$, встрѣчается въ природѣ

подъ названіемъ свинцовой шпата или бѣлой свинцовой руды. Если действовать углекислыми щелочами на азотносвинцовую соль, то получается бѣлый осадокъ основной свинцовой соли, составъ которой — $Pb(NO_3)_2 + 2 PbCO_3$. Это соединеніе, известное подъ названіемъ свинцовый бѣлимъ, имѣетъ большое практическое примѣненіе.

На практикѣ свинцовый бѣлимъ приготавливается двумя способами: новымъ или французскимъ, и старымъ — голландскимъ. Для приготовления бѣлмъ по первому способу действуютъ на раствор основной уксусно-свинцовой соли, приготовленной при дѣйствіи окиси свинца на растворъ уксусно-свинцовой соли $Pb(C_2H_3O_2)_2$, углекислымъ газомъ при кипѣніи.

Голландскій способъ состоитъ въ слѣдующемъ: свернутые въ трубки свинцовые листы помѣщаютъ въ горшки, въ которые налитъ немного уксуса; нѣсколько сотенъ такихъ горшковъ расстилаютъ такимъ образомъ, что рядъ горшковъ ставятъ на подстилку изъ навоза, покрываютъ ихъ досками, на доски опять кладутъ подстилку изъ навоза, Георг. Анніа

на которую ставят опять новый рядъ горшковъ. и продолжаютъ такимъ образомъ, пока не наполнится все зданіе. При этомъ способѣ образуется сначала, дѣйствию кислорода и уксуса на свинецъ, основная уксусно-свинцовая соль, которая при дѣйствіи углекислоты, развивающейся при гнильн органическихъ остатковъ, превращается въ свинцовыя бѣлила, такъ что по истеченіи нѣкотораго періода времени все свинцовые листы превратятся въ бѣлила.

Свинцовыя бѣлила обладаютъ большою кроющей способностью, состоящую въ томъ, что они способны ложиться ровнымъ, тонкимъ непрозрачнымъ слоемъ по большой поверхности.

Хромовокислый свинецъ, $PbCrO_4$, получается въ видѣ желтаго осадка при взаимодействіи хромовокислаго камня съ какой-нибудь растворимой солью свинца; на практикѣ эта соль употребляется какъ желтая краска. Если $PbCrO_4$ обработать растворами щелочей, то онъ можетъ получать разныя оттѣнки, начиная съ блѣдно-желтаго до краснаго.

Сернокислый свинец, $PbSO_4$, встречается в природе в виде минерала ангезита; искусственно получается в виде белого кристаллического осадка, при действии серной кислоты на раствор свинцовых солей; он не растворяется в воде, но растворим в аммиачных солях, особенно хорошо в виннокислом аммоний.

Хлористый свинец $PbCl_2$ получается в осадок в виде мелких, блестящих, белых лучистых кристаллов, при смешении раствора хлористого металла или соляной кислоты с раствором свинцовой соли. В холодной воде он почти не растворим, но в горячей растворяется. При нагревании плавится и застывает в роговую массу.

Иодистый свинец, PbI_2 , осаждается в золотисто-желтые кристаллические листочки при смешении горячих растворов иодистого калия и азотносвинцовой соли.

Сернистый свинец, PbS , встречается в природе в виде руды, называемой свинцовым блеском, искусственно получается осаждением сероводорода

изъ растворовъ свинцовыхъ солей и представляетъ черный осадокъ.

Кремнекислый свинецъ употребляется для оптическихъ стеколъ, отличаясь большимъ показателемъ преломленія.

На практикѣ свинецъ имѣетъ обширное применение, что главнымъ образомъ обуславливается способностью его противостоять дѣйствию кислотъ и воздуха. Кроме того онъ идетъ, какъ составная часть въ легкотопливкіе сплавы. Для увеличенія твердости свинца его иногда сплавляютъ съ мышьякомъ, какъ примѣръ, при приготовленіи дроби и пуль.

Талій ($\text{Te} = 204$)

Талій представляетъ довольно рѣдкій металлъ, отличающійся весьма странными свойствами.

Онъ былъ открытъ помощью спектральнаго анализа въ 1861 году почти одновременно Круксомъ и Ламмъ, въ налетѣ, бывшемъ въ трубахъ, служащихъ при приготовленіи H_2SO_4 , а затѣмъ въ некоторыхъ колчеданахъ и стуркитныхъ рудахъ.

Спектръ его характеризуется блестящей зеленой

ной чертой.

Малый примыкает свинцу, такъ его атомный
вѣсъ = 204, а у свинца = 206; удѣльный вѣсъ ма-
лая = 11,8, а свинца = 11,4. По вѣнскому виду
онъ такъ же походитъ на свинецъ, мягокъ и тягучъ.
Онъ чрезвычайно легко окисляется на воздухѣ,
но водѣ не разлагаетъ. Съ кислородомъ даетъ
двѣ степени окисленія: закисъ Fe_2O и окисъ Fe_2O_3 .
Закисъ малый, Fe_2O , получается окисле-
ниемъ малый на воздухѣ, по виду представ-
ляетъ чернѣй порошокъ, легко растворимый въ
водѣ съ образованіемъ гидрата $\text{Fe}(\text{OH})$.

Мористый малый FeCl получается
осажденіемъ изъ растворовъ закисныхъ солей мал-
ой соляной кислотой въ видѣ бѣлаго, трудно
растворимаго творожистаго осадка.

Сѣрноокислый малый, Fe_2SO_4 , кристаллизу-
ется въ ромбическія призмы; съ сѣрными соля-
ми магнія, цинка, мѣди и другихъ металловъ
онъ образуетъ двойныя соли.

Сѣрнистый малый, Fe_2S , получается въ видѣ
чернаго, не растворимаго въ водѣ, осадка при

дѣйствиі сѣроводорода на растворы закисныхъ солей таллія.

Треххлористый таллій, $TlCl_3$, получается при дѣйствиі хлора на хлористый таллій, онъ легко растворяется въ водѣ, подобно калию и натрію и притягиваетъ углекислоту; при 100° разлагается на $TlCl$ и Cl_2 . При дѣйствиі рѣдкихъ щелочей на растворъ треххлористаго таллія осаждается гидратъ окиси таллія, состава $TlO(H_2O)$, бурый, нерастворимый въ водѣ порошокъ. Въ кислотахъ таллій замѣщаетъ H и Na . Соединенія таллія ядовиты.

Олово ($Sn=118$)

Олово извѣстно уже съ древнѣйшихъ временъ: это третій металлъ, послѣ Cu и Fe , извѣстный человеку; хотя оно и не встрѣчается въ природѣ въ чистомъ видѣ, но руды его находятъ въ массахъ только въ немногихъ мѣстахъ: въ Остѣ-Индіи, Корнваллестъ и въ рудныхъ горахъ Богеміи. Наилучшимъ оловомъ считается индѣйское, такъ какъ не содержитъ мышьяка, какъ въ нѣм. камѣ. Этоже касается англійскаго, то оно по

качествами своими занимает среднее место между индгейскими и нью-мекскими.

Оно встречается въ природѣ почти исключительно въ видѣ окиси, оловяннаго камня, SnO_2 .

Металлическое олово получается возстановленіемъ оловяннаго камня углемъ и очищается переплавкой. Олово обладаетъ блымы, какъ серебро, увѣтомъ; оно мягко, тягуче и легко выковывается въ весьма тонкіе листы, но сугъщеніе его не велико; ковкость его увеличивается до 100° , при дальнѣйшемъ же повышеніи температуры она уменьшается и при 200° олово становится хрупкимъ; въ послѣднее время замѣчено, что оно не выдерживаетъ сильныхъ морозовъ, разсыпаясь на мелкіе кусочки.

Удельный вѣсъ олова = 7,3; плавится оно около 238° . Калочки олова при сгибаніи издаютъ особый трескъ, происходящій отъ его кристаллическаго строенія. При обыкновенной температурѣ оно не измѣняется ни въ сухомъ, ни во влажномъ воздухѣ; воду оно не разлагаетъ ни при какой температурѣ и такъ какъ его соединенія не ядо-

литы, то оно употребляется для лужения железной и медной посуды. Железные листы, покрытые оловомъ, носятъ названіе жести, которая применяется въ банки. Слово олова покрываютъ трубы перегонныхъ аппаратовъ; вода, непрерывная въ такихъ аппаратахъ, отличается большою чистотой, нежели при перегонкѣ въ стеклянныхъ сосудахъ.

Изъ кислотъ на олово энергично действуетъ только азотная кислота; серная кислота, лишь при нагреваніи, выделяетъ сернистый газъ; соляная же, только сильно дѣйствующая, растворяетъ олово, выделяя водородъ.

Олово растворяется также въ щелочахъ съ выделеніемъ водорода и образующіеся при этомъ соединенія называются станнами. Олово представляетъ интересъ, какъ промежуточный элементъ между металлами и металлоидами.

Въ кислородѣ олово даетъ двѣ степени окисленія: закись SnO и окись SnO_2 ; въ низшей степени оно является дву-эквивалентнымъ, а въ окиси четырехъ-эквивалентнымъ.

Закиси олова, SnO . При осаждении углекислыми щелочами солей закиси олова, образуется белый осадок гидрата закиси, $\text{Sn}(\text{HO})_2$, при чем выделяется углекислота; он ~~не~~ растворимъ въ щелочахъ, но не растворимъ въ аммиакѣ.

Если кипятить водную закись олова, то она, теряя воду, превращается въ безводную закись, SnO , которая при доступѣ воздуха легко окисляется въ окись.

Хлористое олово, SnCl_2 , получаемое при дѣйствіи газообразнаго хлороводорода на металлическое олово. Оно представляетъ белое кристаллическое летучее вещество, растворимое въ водѣ и употребляющееся подъ именемъ оловянной соли въ красильномъ искусствѣ, какъ протрава. Оно имѣетъ стремленіе окисляться въ окисное соединеніе и поэтому употребляется какъ восстановитель.

Изъ раствора HgCl_2 хлористое олово выделяетъ сперва Hg_2Cl_2 , а затѣмъ и металлическую ртуть.

Сѣрнистое олово, SnS , получается при осаждении солей закиси олова сѣрководородомъ въ видѣ бурого осадка, нерастворимаго въ безводн.

цвѣтномъ стѣрнистомъ аммоніи, но растворимаго въ
жѣлтомъ стѣрнистомъ аммоніи, вълѣдствіе образованія
двустѣрнистаго олова, SnS_2 , которое растворимо.

Окись олова, SnO_2 , встрѣчается въ природѣ въ видѣ
оловяннаго камня и образуется при прокаливаніи
олова на воздухѣ до высокой температуры, а также
при дѣйствіи на олово крепкой азотной кислоты,
новѣ послѣдней слугахъ получается гидратъ, который
при прокаливаніи даетъ безводную окись. Она не
растворима ни въ водѣ, ни въ кислотахъ, но раство-
рима въ щелочахъ съ образованіемъ солей, напримѣръ
 K_2SnO_3 . При окисленіи олова азотной кислотой
получается бѣлый аморфный порошокъ гидрата $\text{Sn}(\text{HO})_2$,
имѣющій названіе метаоловянной кислоты — не раство-
римый въ водѣ и кислотахъ; кромѣ мета-оловянной
кислоты существуетъ еще изомерное соединеніе —
обыкновенная оловянная кислота, получаемая
при приливаніи амміака къ аморфному олову.
Эти кислоты легко переходятъ одна въ другую,
именно: въ присутствіи щелочи мета-оловянная
переходитъ въ обыкновенную, — при дѣйствіи же кислотъ
замѣчается обратный переходъ.

Хлорное олово, SnCl_4 , получается въ безводномъ состояніи при дѣйствіи газообразнаго хлора на нагрѣтое олово и представляетъ безувѣтную жидкость, кипящую при 120° , легко перегоняющуюся; такая жидкость дымитъ на воздухѣ, вслѣдствіе образованія кристаллическаго гидрата состава $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Двусторнистое олово, Sn_2O_3 , видѣляется въ видѣ желтаго осадка, при дѣйствіи стѣроводорода на соли окиси олова; сушить нутѣмъ оно получается при нагрѣваніи смеси оловянной амальгамы съ стѣрннмъ цвѣткомъ и нащаткомъ въ видѣ золотисто желтыхъ кристаллическихъ листочковъ и называется муссивнымъ золотомъ, употребляющимся по приимку золотистаго цвѣта для бронзирования. Стуть и нащатокъ примѣшиваются для предупрежденія образованія односторнистаго олова.

Кромѣ вышеупомянутаго примѣненія металлическаго олова употребляется еще для легкаго принона и, какъ составная часть, входитъ во многіе легкоплавкіе сплавы.

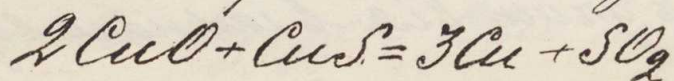
Менделѣв (Cu = 63)

Менделѣв по малой химической энергій приближается къ благороднымъ металламъ и, подобно имъ, встрѣчается въ самородномъ видѣ. Она принадлежитъ къ числу немногихъ металловъ, извѣстныхъ уже съ давнихъ временъ въ металлическомъ видѣ; ее знали въ глубокой древности, раньше железа и употребляли въ особенности въ сплавахъ съ другими металлами, для изготовленія оружія и домашнихъ предметовъ. Это покажется удивительнымъ тогда, если мы еще разъ скажемъ, что менделѣв встрѣчается въ самородномъ состояніи, а изъ нѣкоторыхъ другихъ природныхъ соединений легко выдѣляется.

Наиболѣе распространенной рудой является медный колчеданъ $Cu_2S + Fe_2S_3$, медный блескъ состава Cu_2S , малахитъ $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ и наконецъ красная медная руда Cu_2O .

Добываніе меди изъ кислородныхъ соединений весьма не сложно: руды сплавляютъ съ углемъ, при чемъ менделѣв возстановляется и выплавляется; болѣе сложна обработка сернистыхъ соединений. Измельченныя руды стараются обжигать на воздухѣ, при

чемъ часть стёрнистой лѣды окисляется въ окись лѣды. Массу затѣмъ сплющиваютъ съ пескомъ, кремнезёмистыми плавнями и углемъ, и сильно прокалываютъ. Тогда стёрнистое железо превращается въ окись железа, которая съ кремнезёмистыми соединениями образуетъ шлаки. Операцию эту повторяютъ несколько разъ и получаютъ такъ называемый купферштейнъ — сплавъ окиси лѣды съ стёрнистой лѣдой. Получаемый купферштейнъ многократно обжигаютъ и прокалываютъ; при этомъ образующаяся окись лѣды вступаетъ во взаимодействие съ стёрнистой лѣдой по уравненію:



Выплавленная лѣда для возстановленія заключающейся въ ней окиси лѣды, еще сплавляется съ углемъ. Для полученія химически чистой лѣды окись лѣды возстановляютъ нагреваніемъ въ струе водорода, или же разлагаютъ растворъ стёрнокислой лѣды гальваническими токами.

Металлическая лѣда обладаетъ особенными красными свойствами, отличающими ее отъ другихъ металловъ; она очень тяжела и вязка, такъ что

изъ нея можно получить очень тонкіе листы и вытягивать проволоку очень прочную на разрывъ.

Вследствіе сильной вязкости, обработки литья напилькомъ становится очень затруднительной, такъ какъ напилькомъ тотчасъ же затупляется. Удельный вѣсъ литья равенъ приблизительно 9; плавится она при 1075°C ; въ расплавленномъ видѣ она поглощаетъ кислородъ, который при остываніи выделяется, такъ что въ ней масса образуются пузырьки.

Въ обыкновенномъ воздухѣ литье покрывается бурнымъ слоемъ окисловъ или зеленымъ слоемъ солей, зависящимъ отъ дѣйствія влажнаго воздуха, содержащаго угольную кислоту. Если такое дѣйствіе будетъ продолжаться долгое время, то литье покрывается толстымъ слоемъ основной углекислой соли или такъ называемую литьею зеленью. Зависитъ это оттого, что литье, почти не способная окисляться сама по себѣ въ присутствіи воды и кислотъ, даже очень слабыхъ, какъ углекислота воздуха, поглощаетъ кислородъ воздуха и образуетъ соли. При накаливаніи литье соединяется съ кислородомъ

воздуха, при чемъ покрывается тонкимъ слоемъ окис-
ловъ, при этомъ наблюдается оптическія явле-
нія, известныя подъ названіемъ: ульма тонкихъ
пластинокъ.

Воду же медь не разлагаетъ и не выдѣляетъ изъ
нея водорода не только при обыкновенной темпера-
турѣ, но и при высокой. Легче всего медь растворя-
ется въ азотной кислотѣ, при чемъ выдѣляется NO.
Сѣрная кислота, ни слабая, ни крепкая при
обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ; при
нагрѣваніи же лишь крепкая, но при этомъ вы-
дѣляется сернистый газъ. Соляная кислота
при отсутствіи воздуха вовсе не дѣйствуетъ.
на медь ни на холоду, ни при нагрѣваніи; при
доступѣ же воздуха она растворяетъ ее. Аммиакъ
въ этихъ условіяхъ также растворяетъ медь.

Чистая медь на практикѣ употребляется редко,
вследствіе трудности обработки, а преимуще-
ственно въ видѣ сплавовъ. Обыкновенная латунь или
желтая медь состоитъ изъ двухъ частей меди и
одной части цинка; она тверже меди и обработ-
ка ее легче. Бронза содержитъ медь и олово;

она имеет огромное практическое применение и обладает различными свойствами и различными физическими свойствами, смотря по отношению к содержанию олова и меди; при избытке меди получается сплав желтого цвета, и под влиянием олова придает меди столь значительную твердость и упругость, что сплав, содержащий 78 частей меди и около 22 частей олова, применяется для отливки колоколов. Подобные же сплавы идут на отливку артиллерийских орудий; для отливки статуй, а также различных больших и малых предметов роскоши, употребляются сплавы, содержащие цинк, олово и медь и носящие название новой бронзы.

С кислородом медь дает две степени окисления: закись — Cu_2O и окись — CuO ; из них самой прочной является окись, с которой мы и начнем.

Окись меди, CuO , получается в виде черного порошка при накаливании меди на воздухе или при нагревании азотно-медной соли; она не разлагается ни при какой температуре, но легко отда-

еть кислорода при нагревании съ тѣлами легко окисляющимися, поэтому употребляется для анализа углеродистыхъ соединений (органический анализъ). Если къ раствору рѣдкаго кали приливать растворъ льдистой соли, то получается глубокой осадокъ гидрата окиси, $\text{Si}(\text{HO})_2$, который при нагревании легко распадается на воду и окись льда, и поэтому, при кипячении зѣлкость гертвѣетъ; если же къ раствору соли окиси приливать рѣдкое кали, то образуется основная соль; гидратъ окиси нерастворимъ въ щелочахъ, но легко растворяется въ аммиакѣ, при чемъ образуется синій растворъ, обладающій свойствомъ растворять клетчатку (Швейцеровъ реактивъ). Если въ растворахъ солей присутствуетъ органическое вещество, напримеръ, винная кислота, виноградный сахаръ и т. п., то осаждения не происходитъ, а образуется синій растворъ.

Сѣрнокислая льда, SiS_2 , получается раствореніемъ льдныхъ отбросовъ въ сѣрной кислотѣ и называется льднымъ купоросомъ; она хорошо кристаллизуется въ большіе голубые кристаллы триклинической системы съ 5 частями воды, но изоморфна съ $\text{FeS}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, почему кристаллизуется.

цией или отделить нельзя. Если въ растворъ мѣд-
наго купороса прибавлять избытокъ амміака, то
жидкость принимаетъ великодушный темно-го-
лубой цвѣтъ — изъ нея, по прибавленіи спирта, осажда-
ются темно-голубые кристаллы купрозо-ам-
монія, состава $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, которые при
нагрѣваніи теряютъ часть амміака и воду,
превращаясь въ вещество, состава $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$.
Всѣ соли мѣди даютъ подобныя соединения, и
принимается, что они содержатъ сложный ради-
каль $\begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \text{CuSO}_4$, въ которомъ, какъ бы, два атома во-
дорода двухъ частицъ аммонія (NH_3) замѣщены
мѣдью.

Азотнокислая мѣдь, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ получается раство-
реніемъ окиси или металлической мѣди въ азот-
ной кислотѣ. Она кристаллизуется съ 3 частица-
ми воды въ большіе арко-синіе призматъ, легко
растворимы въ водѣ и разлагающіеся на воздухѣ.
Углекислая мѣдь, CuCO_3 , при осажденіи угле-
кислыми щелочами растворовъ солей окиси мѣди
получается основная соль, состава $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{HO})_2$,
такъ какъ средняя соль не известна. Это все соеди-

нение встрѣчается въ природѣ подѣ именемъ маала-мита. Другая основная соль, встрѣгающаяся въ природѣ, имѣетъ составъ $2\text{SiCl}_3 + \text{Si}(\text{HCl})_2$ и известна подѣ названіемъ мѣдной лазури, употребляется какъ краска.

Хлористая мѣдь, SiCl_2 , подугается раствореніемъ окиси въ соляной кислотѣ; она растворима въ водѣ и при испареніи раствора даетъ изумрудно-зеленые кристаллы $\text{SiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, которые при нагреваніи теряютъ воду и превращаются въ безводную хлористую мѣдь — желтое нелетучее вещество.

Бромистая мѣдь, SiBr_2 , сходна съ SiCl_2 .

Йодистая мѣдь, SiI_2 , по видимому существовать не можетъ; при условіяхъ ея образованія подугается соль закиси состава Si_2I_2 .

Сѣрнистая мѣдь, SiS , выдѣляется при пропусканіи сѣрководорода въ растворы солей окиси мѣди въ видѣ чернаго осадка.

Большая часть окисныхъ соединений мѣди употребляется какъ краски; изъ нихъ указать на Швейфуртскую и Шеелеву зелени, въ не-

постоянный составъ которыхъ входятъ мышьяковисто-железные соли, вследствие чего вся она весьма ядовита.

Закиси жѣлѣза, Si_2O_3 , встрѣчается въ природѣ въ видѣ красной жѣлѣзной руды; искусственно же можно получить изъ окисныхъ солей въ присутствіи легко окисляющихся органическихъ веществъ, какъ глюкозы и щелочи, результатомъ чего и является осажденіе закиси жѣлѣза въ видѣ светло-краснаго порошка, нерастворимаго въ водѣ, но растворимаго въ соляной кислотѣ. Si_2Cl_2 при 100° поглощаетъ кислородъ съ образованіемъ $\text{Si}_2\text{Cl}_2 + \text{SiO}_2$; если нагревать выше, то при 400° опять отдаетъ кислородъ. Это свойство Si_2Cl_2 пробовали утилизировать для получения кислорода, но неудачно.

Соли закиси жѣлѣза безцветны, но на воздухѣ быстро окрашиваются въ зеленый или голубой цвѣтъ вследствие окисленія.

Полумористая жѣлѣза, Si_2Cl_2 ; при нагреваніи раствора хлорной жѣлѣзы, SiCl_3 , съ соляной кислотой и свободной жѣлѣзой получается

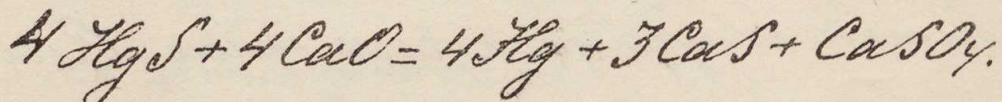
бурая жидкость, изъ которой по прибавленіи воды осѣдаетъ полумористая мѣдь. Она не раство-
ряется въ водѣ, но растворима въ соляной кисло-
тѣ и аммиакѣ, при чемъ въ послѣднемъ слугаетъ
способна растворять Sn и азотистый S_2H_2 .

Водородистая мѣдь, Cu_2H_2 , получается въ ви-
дѣ желто-бѣлаго осадка, при дѣйствіи на
нагрѣтый растворъ мѣднаго купороса среднорно-
ватистой кислоты, H_2SO_3 ; она имѣетъ стреми-
леніе окисляться.

Ртуть ($\text{Hg} = 200$)

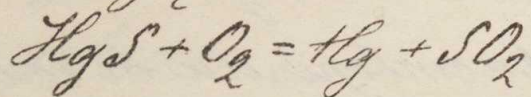
Въ природѣ въ металлическомъ видѣ встрѣча-
ется рѣдко, иногда въ видѣ амальгамы, чаще
всего въ соединеніи съ серой, такъ называемомъ
киноварь HgS .

Руды ртути перерабатываются въ металли-
ческую ртуть слѣдующимъ образомъ: HgS смѣ-
шиваютъ съ CaO и подвергаютъ прокаливанию,
тогда получается ртуть, сернистый кальцій
и серноизвестковая соль:



Или же HgS обжигаютъ въ пламенной печи, при чемъ

сера окисляется въ сернистый ангидридъ, а пары ртути существуютъ въ каменныхъ камерахъ:



Ртуть - серебрено бѣлаго цвѣта; удѣльный вѣсъ ея = 13,6; при -40° ртуть застываетъ и превращается въ кристаллическій тѣлѣ и ковкий металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ = 14,4.

Ртуть кипитъ при 360° , но медленно улетучивается и при обыкновенной температурѣ; пары ея безвѣстны и плотность ихъ по отношению къ водороду = 100; следовательно гасища ея состоятъ изъ одного атома.

Чистая ртуть при обыкновенной температурѣ не измѣняется ни на сухомъ, ни на влажномъ воздухѣ; нагрѣтая же до температурѣ кипѣнія она соединяется съ кислородомъ и медленно превращается въ красную окись. Она прямо соединяется съ хлоромъ, бромомъ, йодомъ и серой.

Азотная кислота растворяетъ ртуть на холоду, образуя соль закиси ртути, при нагрѣваніи же ея въ избытокъ получается соль окиси. Слабая серная кислота не дѣйствуетъ на ртуть, но крепкая

при нагревании растворяется ея, съ выделением SO_2 . Сильная кислота безъ доступа воздуха такъ же не дѣйствуетъ на ртуть, но въ присутствіи воздуха она даетъ хлористую ртуть; щелочи на нее не дѣйствуютъ.

Обширное примѣненіе ртути заключается въ употребленіи ея при извлеченіи изъ рудъ золота и серебра. Кроме того она употребляется для химическихъ и физическихъ цѣлей, при золоченіи и при наводкѣ зеркалъ амальгамною сѣсмью.

Ртуть и соединенія ея ядовиты, производятъ самоотеченіе, дрожаніе рукъ и другіе болѣзненные признаки.

Съ кислородомъ ртуть даетъ двѣ степени окисленія: закись, Hg_2O , и окись HgO .

Ртуть, находящаяся въ лабораторіяхъ, загрязняется; для очищенія ея поступаютъ такъ: въ стеклянную воронку вкладывается бумажная воронка съ тонкими отверстіями и въ нее вливается ртуть, которая, медленно вытекая черезъ отверстіе, осѣивается на фильтрѣ гравіи.

Ртуть способна растворять другіе металлы и

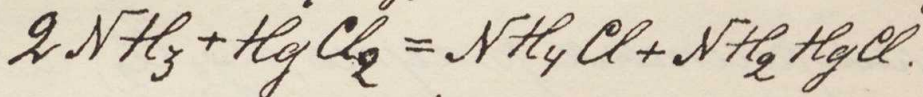
образовать металлическіе растворы. Они носят общее названіе сортутокъ или амальгамъ. Очевидно, что явленія этого рода сходны съ явлениями растворенія солей въ воду. Многія амальгамы имѣютъ кристаллическое строеніе. Ртуть непосредственно растворяетъ K , Na , Zn , Cd , Sn , Pb и др. Co , Ni и Pt даютъ амальгаму гораздо труднѣе, железо же даетъ сортутку только при дѣйствіи амальгамы Na на крепкій растворъ солей железа.

Оксидъ ртути, HgO , получается въ видѣ краснаго кристаллическаго порошка при окисленіи ртути на воздухѣ, при каленіи, а также при осторожномъ нагреваніи азотнортутной соли. Рѣдкое каки выделяетъ изъ солей окиси желтый аморфный порошокъ, HgO , легче подвергающійся дѣйствію реагентовъ, чѣмъ кристаллическій.

Азотнокислая ртуть, $Hg(NO_3)_2$, образуется при нагреваніи ртути съ избыткомъ азотной кислоты; при выпариваніи растворовъ надъ серной кислотой выделяются кристаллы состава $2Hg(NO_3)_2 + H_2O$, расплывающіеся на воздухѣ; при дѣйствіи воды

весьма легко разлагается съ образованіемъ основныхъ солей; при нагреваніи азотнокислая ртуть можетъ разлагаться до окиси.

Хлорная ртуть, HgCl_2 , или сулема приготовляется въ большомъ количествѣ перегонной тѣсной смеси сѣрнокислой ртути съ поваренной солью, при чемъ она возгоняется въ видѣ бѣлой кристаллической массы; ее можно получить и при нагреваніи ртути въ хлорѣ. Она растворима въ водѣ и кристаллизуется изъ горячаго насыщеннаго раствора въ длинныхъ кристаллахъ ромбической системы; плавится при 265° , а кипитъ при 300° . Сулема — одинъ изъ сильнѣйшихъ метамическихъ ядовъ. Аммиакъ осаждаетъ изъ раствора ее бѣлый осадокъ хлористаго меркур-аммонія NH_2HgCl :



Йодистая ртуть, HgI_2 , получается въ видѣ краснаго кристаллическаго осадка при смешиваніи растворовъ солей окиси ртути съ йодистымъ калиемъ и употребляется какъ краска; она растворяется въ избыткѣ KI съ образованіемъ двойной соли.

Стернистая ртуть, HgS , встряхивается въ видѣ
киновари и готовится въ большихъ количествахъ
посредствомъ возгонки тѣсной смеси ртути съ серой.
Мокрый путь она получается при долговременно-
мъ подогреваніи ртути съ серой и гудкии ками.
Сероводородъ осаждаетъ изъ раствора ртутныхъ
солей черную аморфную стернистую ртуть, которая
при возгонкѣ получается краснаго цвѣта и въ
кристаллическомъ видѣ.

Закись ртути, Hg_2O , осаждается при дѣйствіи
целой изъ растворовъ солей закиси въ видѣ чернаго
осадка, разлагающагося при дѣйствіи свѣта на
элементарную окись ртути и металлическую ртуть. За-
кись получается при раствореніи каломели Hg_2Cl_2
въ гудкии ками.

Полумористая ртуть, Hg_2Cl_2 , или каломель
получается въ видѣ луисто-кристаллической мас-
сы при возгонкѣ тщательно истертой смеси сурьмы
сортутой; чтобы отделить каломель отъ сурьмы,
ее растираютъ и отмываютъ водой, такъ какъ ка-
ломель нерастворима въ водѣ.

Азотнортутистая соль, HgNO_3 , получается

при обработкѣ на холоду избытка ртути азотной кислотой. Она растворяется въ водѣ, но при нагреваніи съ ея избыткомъ и при продолжительномъ сохраненіи въ растворѣ она измѣняется, именно: въ растворѣ переходитъ азотная кислота, а въ осадокъ, образующійся при этомъ; основныя соли HgNO_3 кристаллизуется въ таблечкахъ моноклинической системы.

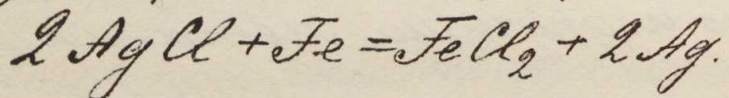
Серебро ($\text{Ag} = 107$)

Серебро встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи и въ видѣ разныхъ соединений, изъ которыхъ наиболѣе распространены серебряный блескъ, Ag_2S , и разнообразныя соединения его съ сѣрой, мышьякомъ, сурьмой, мышью и другими металлами.

Также встрѣчается хлористое серебро AgCl , бромистое и іодистое серебро. Кроме того почти въ каждомъ свинцовомъ блескѣ заключается немного сѣрнистаго серебра.

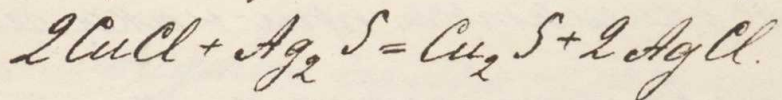
Металлургическіе процессы выдѣленія серебра изъ рудъ довольно сложны, и здѣсь мы вкратцѣ коснемся только изъ нихъ. Сѣрнистыя серебряныя руды, обжигаютъ въ измѣненномъ видѣ и сплавляютъ

съ кремнеземистыми глинами. Получаемый (какъ при обработкѣ медныхъ рудъ) купферштейнъ, состоящій изъ стѣрнистаго серебра, меди и желѣза, сильно обжигаютъ въ пламенныхъ печахъ, а изъ обожженной массы водою извлекаютъ образовавшуюся стѣрно-серебряную соль; изъ воднаго раствора серебро осаждаютъ медью. — По способу амальгамации стѣрнистой руды смѣшиваютъ съ хлористымъ натріемъ и обжигаютъ, при чемъ образуется хлористое серебро. Измельченную массу затѣмъ перемѣшиваютъ во вращающихся бочкахъ съ желѣзными опилками и водою. При этомъ желѣзо вытѣсняетъ металлическое серебро изъ хлористаго серебра:



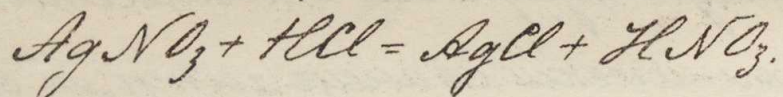
Выдѣленное серебро для отдѣленія отъ другихъ веществъ, обрабатываютъ ртутью, образующею съ серебромъ жидкую амальгаму; при накаливаніи амальгамы ртуть улетучивается и остается серебро. Въ Мексикѣ и Перу, по недостатку топлива, операцію хлорванія серебра производятъ мокрымъ путемъ, перемѣшивая руды съ хлористымъ натріемъ и стѣрномедной солью въ присутствіи

воды. Образуется полумористая масса, которая съ сториственнымъ серебромъ даетъ мористое серебро:



Процессъ извѣженія серебра изъ свинцовой блески слѣдующій: сначала изъ свинцовой руды по способу, изложенному въ статьѣ о „свинцѣ“, получаютъ металлизескій свинецъ. При этомъ все серебро, заключавшееся въ рудѣ, переходитъ въ свинецъ и можетъ быть извлекаемо изъ послѣдняго съ выгодною, даже если количество его не болѣе 0,01%. Металлизескій свинецъ затѣмъ сплавляютъ и даютъ ему медленно охладиться. При охлажденіи выкристаллизовывается сначала чистый свинецъ, а въ осадокъ - остается болѣе легкотопливый сплавъ свинца съ серебромъ. Кристаллы чистаго свинца выгнѣваютъ, а со сплавомъ повторяютъ операцію, пока въ немъ не получится 1% серебра. Эту операцію называютъ паттинсонированіемъ. Обогащенный серебрянымъ сплавъ затѣмъ подвергаютъ куптелажу (трейбванію) т.е. его сплавляютъ при доступѣ воздуха въ пламенный пепелъ, подъ которымъ состоитъ изъ весьма пористой массы, приготовляемой изъ смеси костяной и древесной золы. Тогда свинецъ окисля-

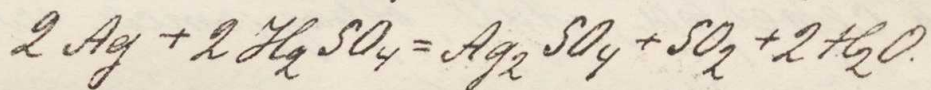
стая въ окись свинца или цинка, который, будучи легко-
плавкимъ, всасывается горюстатю копелью; серебро
же, неспособное окисляться при накаливании, оста-
ется на поду въ металлическомъ состоянii. Воспро-
таемое въ обществѣ серебро никогда не бываетъ
чисто; для получения химически чистаго серебра;
грѣльное серебро растворяютъ въ азотной кислотѣ
и изъ получаемой соли осаждаютъ соляной кисло-
той аморфное серебро:



Последнее затѣмъ возстановляютъ разными способами:
или сплавляя съ угленатровою солью, или же перемѣ-
шивая съ водою и цинкомъ, при чемъ серебро получается
въ видѣ темнаго порошка.

Серебро представляетъ чисто-бѣлый, весьма блестящii
металлъ, съ уд. вѣсомъ 10,5. Оно довольно мягко, тѣмъ же
и кристаллизуется въ правильные октаэдры; оно
плавится при 954° и превращается въ пламени гре-
мучаго газа въ зеленый паръ; оно не окисляется и по-
тому принадлежитъ къ благороднымъ металламъ;
при дѣйствii озона оно покрывается тонкимъ слоемъ
перекиси. Въ сплавленномъ состоянii серебро погло-

щает 22 объема кислорода, не соединяясь с нимъ. Однако химически: при остывании кислородъ снова выделяется. Съ галмоидами серебро непосредственно соединяется; въ стуроводородѣ оно чернѣетъ, покрываясь слоемъ чернаго стурнистаго серебра. Дѣйствіемъ HCl оно покрывается слоемъ мористаго серебра. При кипяченіи съ кровяной стурной кислотой образуются стурносеребряная соль и стурнистый ангидридъ:



Слабая азотная кислота на холоду растворяетъ серебро. Серебро употребляется въ видѣ сплава съ Cu , придающей ему большую твердость.

Съ кислородомъ оно даетъ три степени окисленія, изъ которыхъ окись серебра даетъ соли.

Окись серебра, Ag_2O , выделяется изъ раствора азотно-серебряной соли гѣдкимъ кали или натромъ, въ видѣ темнобураго, аморфнаго осадка. Она слегка растворима въ водѣ и окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. При накаливании до 250° окись распадается на серебро и кислородъ; водородомъ окись серебра восстанавливается уже при 100° . Гидрата окиси серебра не существуетъ. Если растворъ

свѣтлѣ-осажденной окиси серебра выпарить въ кратковъ
аммиакѣ, то видѣются терныя кристаллы, со-
ставѣ $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$, которые въ сухомъ состояніи при
малѣйшемъ прикосновеніи, весьма сильно взрываютъ.

Закись серебра, Ag_2O , или квадратная окись
получается накаливаніемъ лимонно-серебряной
соли; это есть терный, весьма непостоянный по-
рошекъ, который легко разлагается на окись и Ag .

Переокись серебра, AgO , образуется, если про-
пускать озонъ черезъ серебро или окись ~~его~~; или же
при разложеніи раствора азотносеребряной соли
гальваническимъ токомъ. Она образуетъ терныя бле-
стящія октаэдры и разлагается при 100° на O и Ag_2O .

Хлористое серебро, AgCl , въ природномъ состояніи
образуетъ роговое серебро, кристаллизующееся въ
правильныхъ октаэдрахъ. Въ видѣ бѣлаго, аморфна-
го творожистаго осадка, оно видѣется изъ раство-
ровъ серебряныхъ солей, дѣйствіемъ HCl или раство-
римыхъ хлористыхъ металловъ. Осадокъ плавит-
ся при 451° въ жидкость, застывающую въ роговид-
ную массу. Хлористое серебро не растворяется въ
кислотахъ; оно нѣсколько растворимо въ растворѣ

хлористого натрия и весьма легко растворяется в аммиаке, в синеродистом калии и в серноватисто-натриевой соли. Из аммиачного раствора оно кристаллизуется большими правильными октаэдрами. Сухое хлористое серебро поглощает 10% аммиачного газа, образуя с ним соединение $2AgCl + 3NH_3$, которое уже при 38° теряет весь аммиак.

Бромистое серебро, $AgBr$, окисляется бромисто-водородной кислотой или растворимыми бромистыми металлами в видъ желтоватаго осадка, вполне похожего на хлористое серебро; оно только труднее растворяется в аммиаке. При нагревании в струе хлора оно превращается в хлористое серебро.

Иодистое серебро, AgI , желтаго цвета и нерастворимо в аммиаке. Будучи раставлено, оно сначала застывает в правильные кристаллы, которые постепенно превращаются в гексагональные; если их нагреть до 146° , то они мгновенно превращаются в правильные.

Бромистое, хлористое и иодистое серебро дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, а также дружнаго или иодовскаго дѣйствующихъ лучей весьма скоро окрашивается, сначала

въ фріметовый, а затѣмъ въ черный увѣтъ, при чемъ, въроятно, образуются соединенія Ag_2N . Въ такомъ измѣненномъ состояніи эти вещества обладаютъ способностью фиксировать въ себѣ металлическое серебро въ мелко раздробленномъ состояніи; - на этомъ основано употребленіе ихъ въ фотোগрафию.

Азотносеребряная соль, AgNO_3 , получается раствореніемъ серебра въ нѣсколько разведенной азотной кислотѣ, кристаллизуется изъ воднаго раствора большими ромбическими таблицами, изоморфными съ калиевой селитрой. Растворъ имѣетъ среднюю реакцію, чѣмъ отличается отъ растворовъ солей большинства другихъ тяжѣлыхъ металловъ, имѣющихъ кислую реакцію. Она плавится при 218° и застываетъ въ волокнисто-кристаллическую массу. Вполнѣ чистая соль дѣйствіемъ свѣта не измѣняется, обыкновенно же она на солнечномъ свѣтѣ чернѣетъ, возстановивъ въ металлическое серебро. Возстановленіе происходитъ также дѣйствіемъ органическихъ веществъ, а по этому AgNO_3 служитъ въ медицинѣ для прижиганій ранъ; для этой цѣли она обыкновенно употребляется отлитая въ палочки и называ-

ется адскими камнями или матисомъ. При раство-
реніи дѣльного серебра получается азотносеребря-
ная соль и азотномогудная. Для раздѣленія ихъ
сплавляютъ смесь при температурѣ темнокраснаго
каленія, при чемъ могудная соль разлагается на окисъ
могди, а серебряная соль остается не измѣненной.

Сѣрно-серебряная соль, Ag_2SO_4 , получается раство-
реніемъ серебра въ горячей сѣрной кислотѣ; трудно
растворима въ водѣ; образуетъ небольшіе ромби-
ческіе кристаллы.

Сѣрнистое серебро, Ag_2S , въ природномъ состоя-
ніи образуетъ серебряный блескъ, кристаллизу-
ющійся правильными октаэдрами, окрашенными въ
черный цвѣтъ. Осаждая серебряную соль сѣрководородомъ,
ее получаютъ въ видѣ черного аморфнаго осадка.

При осторожномъ накаливаніи на воздухѣ, оно пере-
ходитъ въ Ag_2SO_4 . Оно не растворимо въ водѣ и ам-
миакѣ и довольно трудно въ азотной кислотѣ.

Серебрение производится обыкновенно или огненнымъ,
или гальваническимъ путемъ. При серебрении черезъ
огонь предметъ покрываютъ серебряной амальга-
мой и накалываютъ въ печи. Ртуть возгоняется

а матовую серебряную поверхность полируютъ.
 Серебрение гальваническими путями вытѣснило почти все другіе способы. Оно основано на гальваническомъ разложеніи раствора двойной сине-зеленой соли, $\text{Ag}_2\text{Cu} + \text{K}_2\text{Cu}$, при чемъ серебро выдѣляется на отрицательной полюсъ, на соединенной съ электро-домъ металлической поверхности.

Для серебрения стекла его покрываютъ слоемъ аммиачнаго раствора серебра, смѣшаннаго съ органическими веществами, способными возстановить серебро.

При определенныхъ условіяхъ температуры и разбавленія, выдѣляемое серебро отлагается на стекло равномернымъ слоемъ.

Серебро характеризуется въ растворимыхъ соляхъ способностью осаждаться галлонидными кислотами и солями; Металлическое серебро изъ солей своихъ вытѣсняется Zn , Fe , Cu , Hg .

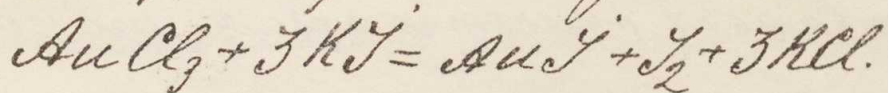
Золото ($\text{Au} = 196$)

Золото встрѣчается въ природѣ почти исключительно въ металлическомъ состояніи, вкрапленнымъ въ некоторые кварцевыя горныя породы. Раздробленіемъ и размалываніемъ ихъ и образовались золото-

носных отложений или разветви. Въ небольшомъ количествѣ золото находится въ пескѣ почти всякъ рѣкъ; въ соединеніи съ теллурами образуетъ минералъ смѣиванитъ. Слѣды золота встрѣчаются почти во всякъ желѣзныхъ колчеданѣхъ и во многихъ свинцовыхъ рудахъ. Добываніе золота производится промываніемъ текущей водою раздробленныхъ кварцевыхъ породъ, при чемъ мелкія частицы уносятся, а крупинки золота остаются на мѣстѣ. Самородное золото почти всегда содержитъ Ag , а иногда и Cu и Fe . Для отдѣленія Ag металлъ обыкновенно кипятятъ съ азотной или крѣпкой HNO_3 , при чемъ Ag растворяется, а Au остается неизмѣненнымъ. Отдѣленіе Ag стѣрною кислотою только тогда бываетъ полное, когда Ag преобладаетъ въ сплавѣ; иначе часть Ag остается при золотѣ. Поэтому къ небогатымъ серебрянымъ сплавамъ приплавляютъ столько серебра, чтобы оно составило около 0,75 по весу сплава. Отъ Cu и Fe золото отдѣляется купеллированіемъ. Чистое Au мягко, имѣетъ ярко-желтый цвѣтъ съ углѣватымъ блескомъ 19,32. Изъ всякъ металловъ оно наиболѣе ковко и тягуче; тонкіе золотые листочки просвѣ-

тиваютъ зеленымъ и въ тѣмъ. Оно плавится около 1035° .
 Дѣйствию кислорода не измѣняется; кислоты так-
 же не дѣйствуютъ; только смесь крѣпкой HCl и HNO_3
 растворяетъ золото съ образованіемъ AuCl_3 ; такъ же
 дѣйствуетъ и свободный Cl . Изъ этихъ растворовъ
 Au выделяется, почти всеми металлами и весьма
 многими возстановляющими веществами въ видъ
 темнобурого порошка или кристаллическихъ бле-
 стокъ. По величинѣ атомнаго вѣса Au принадле-
 житъ къ группѣ Cu и Ag ; съ другой стороны оно
 составляетъ переходъ отъ Pt къ Hg . Этими двояки-
 ми отношеніями до значительной степени опре-
 дѣляется его характеръ. Подобно Cu и Ag золото
 образуетъ соединенія типа AuX , называемыя за-
 кисными. Кроме этого оно даетъ еще окисныя
 соединенія типа AuX_3 , гдѣ оно является трехъ эк-
 вивалентнымъ кислотнымъ; гидроксидъ золота,
 $\text{Au}(\text{HO})_3$ образуетъ соли только съ основаніями.
 Однохлористое золото, AuCl , образуется на-
 грѣваніемъ треххлористаго золота до 180° ; пред-
 ставляетъ бѣлый, нерастворимый въ водѣ порошокъ.
 При накаливаніи оно распадается на Au и Cl ; при

кипятии съ водою разлагается на $AuCl_3$ и Au_2 .
 Йодистое золото, AuI_3 , выдѣляется въ видѣ жел-
 таго порошка при дѣйствіи іодистаго калия на
 растворъ трехлористаго золота:



При нагреваніи оно распадается на Au и I_2 . Если
 окись золота или сѣрнистое золото растворять въ
 KCl , то получается растворъ двойной соли $AuCl_2 + KCl$,
 которая кристаллизуется большими безувѣтными
 призмами, легко растворимыми въ H_2O . Изъ этого
 соединенія многими металлами, а также и галь-
 ванически въ токѣ выдѣляется металлическое
 золото, а поэтому эта соль и служитъ для золоче-
 нія, которое вытѣснено всѣми прочими способами.

Оксидъ золота, AuO , получается при дѣйствіи
 KNO_3 на $AuCl$ въ видѣ фиолетоваго порошка; при
 250° оно разлагается на Au и O .

Хлорное золото или трехлористое, $AuCl_3$,
 образуется при раствореніи Au въ царской вод-
 кѣ или же прямо дѣйствіемъ Au на Cl . При испа-
 реніи раствора оно получается въ видѣ красно-бу-
 рой кристаллической массы, расплывающейся на

воздуху. Оно легко растворяется въ спиртъ и эфиръ.

AuCl_3 образуетъ со многими хлористыми металлами двойной, хорошо кристаллизующіеся соли, напримеръ: $\text{AuCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Если растворъ золота нагревать съ окисью магнія, то получается бурый осадокъ, изъ котораго крѣпкая азотная кислота извлекаетъ всю магнезію, оставивъ окись золота, Au_2O_3 , которая уже при 250° разлагается на O_2 и Au . Если полученный такимъ образомъ (т.е. окисью магній) осадокъ обработать не крѣпкой, но разведенной кислотой, то остается гидратъ окиси золота, $\text{Au}(\text{OH})_3$, въ видѣ желто-краснаго порошка. Какъ окись, такъ и гидратъ нерастворимы въ воду и кислоты, но, обладая кислотными свойствами, съ щелочными щелочами даютъ растворимыя соли, поэтому гидратъ окиси золота называютъ золотой кислотой. Соли этой кислоты называются аурами.

Ауратъ калия, $\text{K AuCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллизуется изъ раствора въ видѣ свѣтло-желтыхъ иголъ, легко растворимыхъ въ воду. Изъ этого раствора многія соли осаждаютъ соответствующіе аураны.

Сѣрнистое золото, Au_2S_3 , осаждается изъ раство-

ровъ золота съроводуодомъ въ видъ чернубураго осадка. Оно растворяется въ сернистой и целочной метан-
лихъ, образуя съ ними сульфосоли. Если къ раствору
хлорнаго золота прибавить растворъ SnCl_2 то при оп-
редѣленныхъ условіяхъ, получается пурпуровый оса-
докъ, называемый Кассіевою пурпурою, который упо-
требляется въ живописи по стеклу и фарфору. Если окись
золота облить амміакомъ, то получается бурый по-
рошекъ, который, будучи высушенъ, при нагреваніи и
отъ удара весьма сильно взрывается; это такъ назы-
ваемое гремучее золото.

Платина (Pt = 194)

Кованная платина имѣетъ съ роваго-бѣлымъ цветомъ
съ углеродомъ въ союзу = 21,4. Она весьма ковкая, тягуча и
даетъ тонкіе листы и проволоку. Она плавится въ пла-
мени гремучаго газа и нѣсколько улетучивается.
Сплавленная платина поглощаетъ O, выдѣляющійся
при охлажденіи. Это сущестіе происходитъ и при обыкновенной температурѣ; особенно этой способностью
отличается платиновая чернь или губчатая пла-
тина. Первая получается въ видъ весьма мелкаго
губчатого порошка, если растворъ хлорной платины
сметъ. 3).

нагрѣвать съ содой и сахаромъ. Тубчатая платина полу-
гается накаливаніемъ на шапирной платины въ
видѣ весьма пористой массы. Кислотами платина
не измѣняется; она растворяется только въ фриг-
коствалъ, выдѣляющій свободный хлоръ (царская водка).
Въ результатѣ этой неизмѣняемости отъ кислотъ, постоян-
ства при накаливаніи и тугоплавкости, пла-
тина служитъ незаменимымъ матеріаломъ для
изготовленія химическихъ приборовъ.

Водкія щелочи, сернистая и серноводородная соеди-
ненія разлагаютъ платину при краснокалительномъ
жарѣ. Съ P , As , Bi и многими тяжелыми ме-
таллами платина образуетъ легкоплавкіе сплавы.
Платина образуетъ соединенія закиси и окиси; въ
первыхъ она обнаруживаетъ болѣе основный, въ послѣд-
нихъ болѣе кислотный характеръ.

Хлорная платина, PtCl_2 , образуется при раство-
реніи Pt въ царской водкѣ и по испареніи раствора
получается въ видѣ красноватой кристаллической
массы, расплывающейся на воздухѣ. Съ хлористымъ
каліемъ и аммоніемъ она образуетъ двойныя соли,
называемыя хлороплатинатами, которые въ

в воде растворяются трудно, поэтому при сильнейшем растворении они почти все образуются в виде кристаллических осадков. Такие нерастворимые соли платина даетъ съ Cs и Rb , а также и съ Te , — соль же Na растворима. При 200° PtCl_4 распадается на PtCl_2 и Cl_2 .

Если къ раствору хлорной платины прибавить NaOH , а затемъ пересытитъ его уксусной кислотой, то выпадаетъ красно-бурый осадокъ гидрата окиси платины $\text{Pt}(\text{HO})_4$. Онъ легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ и въ редкихъ щелочахъ, образуя съ ними соли. Водная окись платины обладаетъ и кислотными характеромъ (платиновая кислота); для получения ее солей смешиваютъ платину съ редкими калми. Сероводородъ изъ раствора PtCl_4 осаждаетъ черную дуговую окисную платину, PtS_2 ; она растворяется въ сернистыхъ щелочахъ, образуя съ ними сульфосали. Хлористая платина, PtCl_2 , получается при накаливании хлорной платины до 200° в виде зеленого порошка. Съ хлористыми щелочами она образуетъ легко растворимые двойные

соли, нагрѣвая: $\text{PtCl}_2 + 2\text{NaCl}$

При нагреваніи съ гѣлымиъ кали она превра-
щается въ гидратъ закиси платины, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

Конецъ.

Издателъ

Л. К. Лейхманъ.

