И.Т.У.

Лекции по химии.

проф. Коллли А.А.

141128

Провер. 1935

ПРОВЕРЕНО 1946

ПРОВЕРЕНО 1952

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

МВТУ Механ.-Машиностр. БИБЛИОТЕКА им. Н.Э. БАУМАНА

I-ый курс

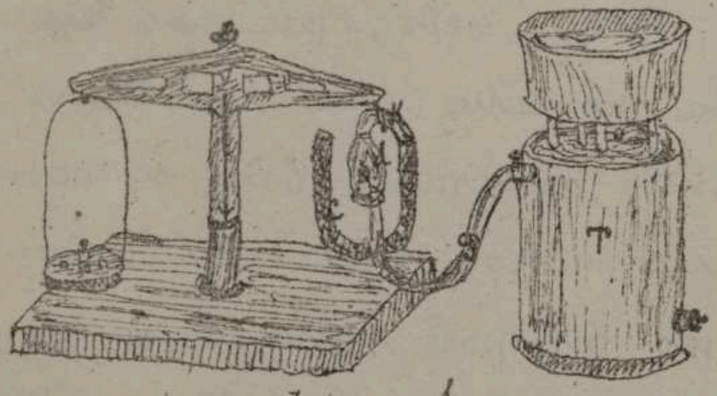
1895-6 ак. годъ

Изданіе разрѣшено.

Введеніе

Химія принадлежитъ къ естественнымъ наукамъ, которыя, какъ извѣстно имѣютъ въ виду изученіе явленій окружающей насъ природы. Не смотря на крайнее разнообразіе явленій въ природѣ, при внимательномъ разсмотрѣніи ихъ легко различить двѣ категоріи явленій. Къ первой категоріи относятся такія явленія, по окончаніи которыхъ вещество, будучи поставлено въ первоначальныя условія не пріобрѣтаетъ новыхъ свойствъ, т.е происходитъ измѣненіе внѣшняго вида безъ измѣненія внутренняго состава. Такого рода явленія называются физическими и изученіе ихъ составляетъ предметъ Физики. Примѣромъ физическаго явленія можетъ служить вода. Если понизить ея температуру, то она замерзнетъ, образуя ледъ, при чемъ измѣнитъ почти всѣ свои свойства, но если мы приведемъ ледъ въ прежнія условія, то опять получимъ воду съ прежними свойствами, совсѣмъ иное видимъ въ случаѣ явленій, относящихся ко второй категоріи,— къ явленіямъ изученіемъ которыхъ занимается Химія. По прекращеніи химическаго явленія вещество пріобрѣтаетъ новыя свойства и не теряетъ ихъ будучи

поставлено въ прежнія условія, иначе говоря, вещество дѣлается совершенно непохожимъ на то, какое оно было до начала явленія. т.е. происходитъ измѣненіе внутренняго состава. Примѣромъ химическаго явленія служитъ подвергнутый нагрѣванію фосфоръ - твердое полупрозрачное, не растворимое въ водѣ и горючее вещество. Если нагрѣть фосфоръ, то произойдетъ горѣніе и по окончаніи его фосфоръ какъ бы исчезнетъ. При этомъ во время горѣнія наблюдается бѣлый дымъ который будучи собранъ въ колбу осѣдаетъ въ ней въ видѣ бѣлаго порошка не ядовитаго, растворимаго въ водѣ не горючаго и называемаго фосфорнымъ ангидридомъ. (соединеніе фосфора и кислорода) При остываніи фосфорнаго ангидрида мы фосфора не получимъ. Еще болѣе грубымъ примѣромъ химическаго явленія можетъ служить



Черт. 1.

кажущееся исчезновеніе горящей свѣчи. Легко доказать что это только кажущееся исчезновеніе. Для доказательства этого берутъ стеклянную трубку d. Съ одного конца ее затыкаютъ пробкою, пробуравленною въ нѣсколькихъ мѣстахъ и въ одно изъ отверстій вставляютъ свѣчу. Въ другой конецъ трубки вставляютъ пробку черезъ которую проходитъ согнутая

подъ прямымъ угломъ трубка. Ее соединяютъ съ колѣнчатою труб=
кою C, наполненною кусками ѣдкаго кали, служащаго для поглощенія
продуктовъ горѣнія свѣчи. Воздухъ нужный для поддержанія горѣнія
свѣчи пускается изъ газометра по каучуковой трубкѣ D. Труб=
ки F. c. K и приборъ d со свѣчей уравновѣшиваются раз=
новѣсками. Спустя нѣсколько времени послѣ начала опыта мы
замѣтимъ что чашка съ разновѣсками поднимется. Изъ этого
опыта видно что при горѣніи свѣча не исчезаетъ, а напро=
тивъ съ чѣмъ-то соединяется, именно съ кислородомъ воздуха
образуя угольный ангидридъ и воду. Изъ того факта, что
продукты горѣнія фосфора и свѣчи, тяжелые фосфора и
свѣчи, мы заключаемъ, что во время горѣнія нѣчто при=
взошло къ горящему веществу. Это нѣчто и есть одна
изъ составныхъ частей воздуха — именно кислородъ.
Воздухъ представляетъ собою главнымъ образомъ смѣсь
двухъ газовъ — азота и кислорода. Азотъ не принимаетъ
участія въ горѣніи, а кислородъ участвуетъ въ горѣніи прис=
оединяясь во время горѣнія къ горящему тѣлу. Это обстоя=
тельство поясняетъ измѣненіе свойствъ тѣлъ. Послѣ горѣнія
составъ тѣла другой, а потому должны быть и свой=
ства другія.

Для разнообразія опытовъ возьмемъ еще порошокъ жел=
токраснаго цвѣта, называемый красною окисью ртути

Заключаем его в пробирку и станем нагревать При этом красный порошок мало по малу исчезнет и по мере его исчезновения в холодных частях пробирки собирается серый налет Можно констатировать что это ртуть. Если до опыта взвесить окись ртути, а после опыта полученную ртуть, то окажется что ртуть весит меньше окиси Отсюда заключаем что окись ртути несколько потеряла в весе. Это нечто и есть кислород, выделившийся из окиси при нагревании в чем мы легко убеждаемся, вводя тлеющую лучинку в атмосферу пробирки над окисью ртути: лучина воспламеняется. На основании этих опытов мы заключаем, что действительно всякое химическое явление сопровождается изменением состава вещества.

Около ста лет тому назад великий преобразователь, французский ученый химик Лавуазье ввел при химических исследованиях точные весы и благодаря этому была установлена следующая гипотеза: Вес вещества до взаимодействия в точности равен весу взаимодействующих тел после. В силу общности получаемых результатов и того, что не наблюдалось отступлений эта гипотеза

имеетъ названіе закона вѣчности вещества, который говоритъ что въ природѣ ничто не исчезаетъ и не создается вновь. Законъ этотъ формулируется такъ: при всякомъ химическомъ явленіи сумма вѣсовъ тѣлъ дѣйствующихъ равна суммѣ вѣсовъ тѣлъ, полученныхъ послѣ взаимодѣйствія.

Если мы обратимся къ разсмотрѣнію нашихъ опытовъ, то найдемъ между ними существенную разницу. Въ первомъ до опыта мы имѣли два тѣла – фосфоръ и кислородъ, а послѣ опыта только одно фосфорный ангидридъ. Такого рода явленія въ химіи носятъ названіе реакцій соединенія. Въ послѣднемъ до опыта мы имѣли одно тѣло окисьртути, а послѣ опыта два: кислородъ и ртуть. Это явленіе носитъ въ химіи названіе - реакція разложенія. Въ химіи встрѣчается еще новая реакція - реакція замѣщенія или двойного обмѣна. Примѣромъ этой реакціи можетъ служить опытъ съ мѣднымъ купоросомъ. Если въ растворъ мѣднаго купороса, называемаго также сѣрнокислой окисью мѣди (соединеніе сѣры кислорода и мѣди) – красиваго голубоватаго цвѣта, опустить желѣзную пластинку, то послѣдняя черезъ нѣсколько времени покроется слоемъ металлической мѣди, при этомъ растворъ измѣняетъ свой цвѣтъ и желѣзо вытѣсняетъ мѣдь. Эта реакція носитъ названіе двойного обмѣна, потому что часто бываетъ, что два вещества обмѣниваются мѣстами. Теперь остановимся на этихъ реакціяхъ и постараемся разсмотрѣть подробно каждую изъ этихъ реакцій въ отдѣльности.

Реакція соединенія.

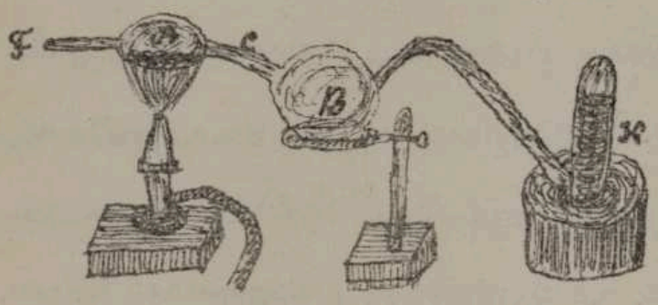
При горѣніи фосфора мы видѣли, что фосфоръ присоединяетъ кислородъ столь сильно, что очень трудно ихъ разъединить. На основаніи этого мы заключаемъ, что между фосфоромъ и кислородомъ существуетъ нѣкоторая притягательная сила. Эта сила носитъ названіе химическаго сродства. До явленія горѣнія имѣли кусочки фосфора связанные силою сцѣпленія, послѣ горѣнія порошокъ и каждая частица этого порошка представляетъ собою химическое соединеніе фосфора и кислорода. При горѣніи кислородъ, реагируя на фосфоръ, образуетъ фосфорный ангидридъ: при этомъ сила химическаго сродства фосфора и кислорода, преодолѣваетъ силу сцѣпленія частицъ фосфора.

Къ фосфорному ангидриду болѣе кислорода мы никакими силами не прибавимъ. Онъ вполнѣ насыщенъ. Это еще не значитъ что онъ болѣе ни съ чѣмъ не способенъ соединяться. Онъ не соединяется только съ кислородомъ, а напротивъ очень даже энергично соединяется съ водою, образуя фосфорную кислоту. Энергія соединенія выражается значительнымъ выдѣленіемъ тепла, при чемъ температура воды такъ сильно повышается, что иногда при ~~(двое)~~ ~~(значительномъ)~~ бросаніи достаточнаго количества фосфорнаго ангидрида въ воду, вода даже закипаетъ. Такимъ образомъ мы получили новое тѣло болѣе сложное. Воды добавить теперь также только опредѣленное количество. Но фосфорная кислота обладаетъ способностью соединяться съ амміакомъ, – амміакъ

это газообразное вещество, растворъ котораго носитъ названіе нашатырнаго спирта, - опять до извѣстной степени. Соединеніе амміака съ фосфорной кислотой, называемое фосфорно-амміачною солью, способно присоединить къ себѣ воду. По мѣрѣ удаленія вещества прочность его уменьшается. Но такъ какъ энергія соединенія выражается количествомъ выдѣлившагося тепла, то можно сказать, что чѣмъ больше выдѣляется тепла тѣмъ крѣпче сильные. Фосфоръ соединяется столь энергично съ кислородомъ, что даже горитъ, фосфорный ангидридъ съ водой соединяется менѣе сильно, но все таки вода иногда закипаетъ. Фосфорная кислота, соединяясь съ амміакомъ еще выдѣляетъ тепло, но уже не настолько сильно чтобъ можно было довести до кипѣнія. А фосфорно-амміачная соль соединяясь съ водою почти не выдѣляетъ тепла. Соразмѣрно съ энергіей уменьшается и прочность соединенія. Такъ фосфорный ангидридъ даже накаливаніемъ нельзя разложить. Фосфорная кислота теряетъ часть воды уже при накаливаніи Слѣдовательно это соединеніе нѣсколько слабѣе предыдущаго. Амміачное соединеніе довольно легко отдѣляетъ амміакъ уже при нагрѣваніи до 100°, а изъ соединенія фосфорно-амміачной соли съ водою, вода улетучивается даже при обыкновенной температурѣ. Чѣмъ тѣло сложнѣе тѣмъ прочность его меньше, такъ напр: Бѣлковыя соединенія, типомъ которыхъ служитъ яичный бѣлокъ, сложность которыхъ огромная. столь непрочны, что отъ всякихъ причинъ измѣняются.

Реакціи разложенія.

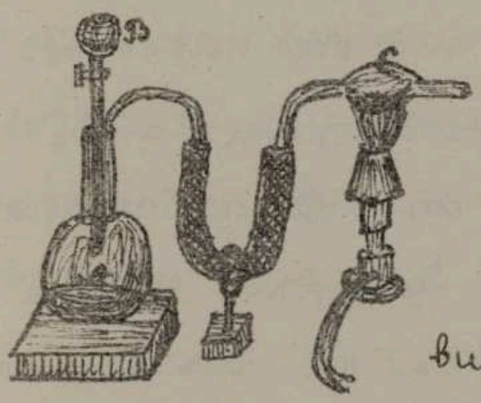
Большая часть тѣлъ находящихся въ природѣ можетъ быть разложена. Они могутъ быть получены въ болѣе простомъ видѣ. Для примѣра возьмемъ малахитъ - мѣдную руду зеленоватаго цвѣта. Положимъ его въ шаровидную часть А прибора изображеннаго на чертежѣ 2. и станемъ нагрѣвать. Спустя нѣкоторое время малахитъ начнетъ разлагаться (на что указываетъ измѣненіе цвѣта зеленаго въ бурый) на свои составныя части: воду, которая



Черт. 2.

стекаетъ по наклонной трубкѣ C въ шарикъ B, углекислый ангидридъ, газъ который и собирается въ колбу K, наполненную водой - и опрокинутую въ водяную ванну. Газъ непремѣнно долженъ попасть въ эту колбу, потому что другого пути для него нѣтъ, такъ какъ конецъ F запаянъ. Когда весь малахитъ разложится, на что укажетъ прекращеніе выдѣленія газа, то мы замѣтимъ, что на днѣ малахита получился черный осадокъ - окисъ мѣди (соединеніе мѣди и кислорода). (Любопытельно малахитъ есть соединеніе воды, углекислаго ангидрида, и окиси мѣди. Продукты разложенія малахита въ свою очередь могутъ быть разложены на составныя части. Вода подъ дѣйствіемъ гальваническаго тока, какъ мы увидимъ далѣе разлагается на водородъ и кислородъ Приступая къ разложенію второй части малахита - угле-

наго ангидрида, или как его вообще называют углекислоты, входящей в состав многих минучих вод и вин, мы замытим, что составныя его части - кислород и уголь или, как они вообще называется на химическом языке, углерод. Опыт разложения угольнаго ангидрида производится в приборе изображенномъ на чертеже 3. В колбе А находится угольный ангидрид. В воронку В, наливается

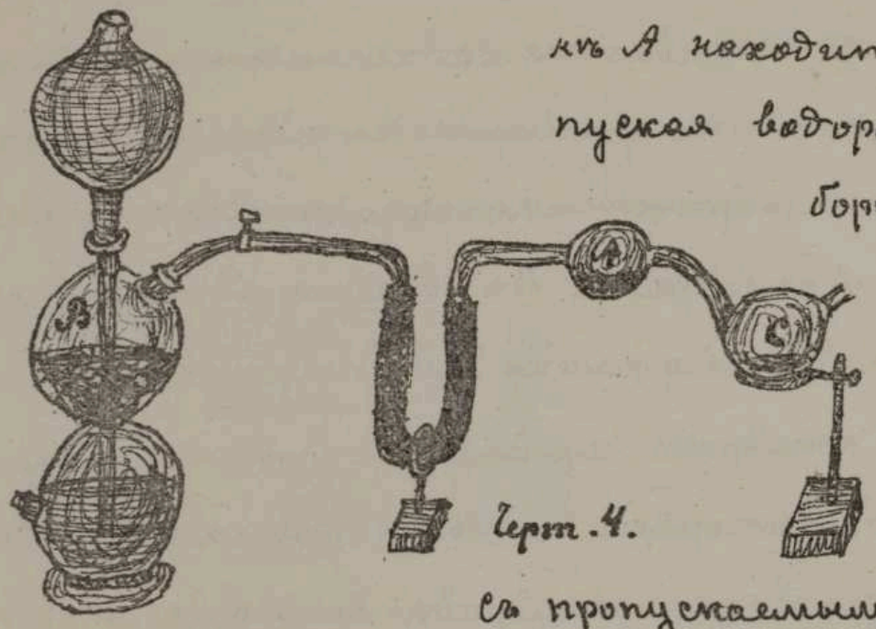


Черт 3.

вода, служащая для вытеснения угольнаго ангидрида из колбы по трубке в шарик С, в которомъ помещается калий. По пути угольнаго ангидрида ставится трубка в видъ U съ кусками кали для осушения угольнаго ангидрида. Слегка подогретый калий лишь только его коснется струя угольнаго ангидрида загорается. По окончаніи горѣнія на стѣнкѣ калія получится уголь. и бѣлый налетъ, который есть ничто иное как соединеніе калія съ кислородомъ угольнаго ангидрида. При погруженіи трубки съ шарикомъ С въ воду бѣлый налетъ растворяется в водѣ и останется только уголь, который и плаваетъ въ водѣ въ видѣ черныхъ хлопьевъ.

Обратимся теперь къ упрощенію состава окиси мѣди. Для упрощенія состава окиси мѣди примѣнимъ тотъ же методъ какой и при упрощеніи состава угольнаго ангидрида. Если нагрѣвать окись мѣди въ струѣ водорода имѣющаго очень сильное сродство къ кислороду, то водо-

родъ соединится съ кислородомъ окиси мѣди и получится чистая мѣдь. Разложеніе это достигается въ приборѣ, изображенномъ на чертежѣ 4. Въ шарикѣ А находится окись мѣди. Пропуская водородъ, получаемый въ приборѣ В надъ окисью мѣди, мы достигнемъ того, что весь кислородъ содержащійся въ окиси мѣди соединится съ пропускаемымъ водородомъ, образуя воду, которая стекаетъ въ шарикъ С, а на мѣсто, гдѣ теперь находится окись мѣди по окончаніи опыта будетъ находиться чистая мѣдь въ чемъ мы и удостовѣримся проводя по ней напильникомъ (получается блестящая красная поверхность) Если пожелаетъ упростить еще далѣе, то намъ не удалось бы. На такія тѣла мы всегда наталкиваемся, разлагая сложныя тѣла. Эти вещества называются тѣлами простыми или элементами. Ихъ разложить нельзя. Но это не значитъ еще, что они неразложимы. Быть можетъ наступитъ еще время, когда ихъ можно будетъ разложить. Полагать такъ мы можемъ, потому что въ свойствахъ тѣлъ сложныхъ и считаемыхъ нами за простыя не



Черт. 4.

существует резкой разницы. Простыя тѣла отличаются отъ сложныхъ только тѣмъ, что мы простыя тѣла не въ состояніи разложить. Простыхъ тѣлъ при огромномъ количествѣ сложныхъ всего около 70. Говорю около, потому что есть нѣкоторые рѣдкіе элементы, индивидуальность которыхъ подвергается сомнѣнію. Изъ сочетанія этого небольшого числа элементовъ составляются всѣ сложныя вещества, все разнообразіе веществъ въ природѣ. Для удобства различія тѣлъ принято ихъ обозначать заглавной буквой латинскаго названія, такъ напр. водородъ (Hydrogenium) — H; кислородъ (Oxygenium) — O; уголь (Carbo) — C, азотъ (Nitrogenium) — N и т.д. Если нѣсколько элементовъ начинаются съ одной буквы, то берутся тогда двѣ первыя буквы, напр: мѣдь (Cuprum) — Cu Хлоръ — Cl и т.д. Эти знаки представляютъ громадное удобство при обозначеніи сложныхъ тѣлъ, напр: вода H_2O. Окись углерода CO. Эти обозначенія называются химическими формулами. Въ нихъ, какъ мы впослѣдствіи увидимъ, обозначаются и количества входящихъ въ вещество элементовъ.
Что касается реакціи двойного обмѣна, то эта реакція чаще всего встрѣчается въ химіи. Впослѣдствіи о ней будетъ сказано обширное.
Теперь разсмотримъ условія, при которыхъ прои-

является химическое сродство, потому что не при всех условіях проявляется и еще по каким признакам можно узнать произошло ли химическое соединеніе или нѣтъ. Что касается перваго вопроса, при какихъ условіяхъ проявляется химическое сродство, то первымъ необходимымъ условіемъ есть соприкосновеніе реагирующихъ тѣлъ. Соприкосновеніемъ называется весьма малое, но конечное разстояніе тѣлъ. При очень маломъ разстояніи до соприкосновенія химическое сродство не обнаружится, потому что сила химическаго сродства не обладаетъ способностью дѣйствовать на разстояніе. Достаточно самой тонкой стеклянной или вообще какой-нибудь перегородки, чтобы не произошла химическая реакція. Соприкосновеніе необходимое условіе, но оно не единственное. Тѣла находящіяся въ соприкосновеніи не непремѣнно должны всегда реагировать между собою. Даже случаи, въ которыхъ соприкасающіяся тѣла тотчасъ реагируютъ между собою, представляютъ исключенія. Для реагированія необходимъ толчокъ. Такимъ толчкомъ и служитъ нагрѣваніе. При нагрѣваніи тѣла легче реагируютъ. Опытами было найдено, что при очень низкихъ температурахъ - а теперь можно получать температуру очень низкую, очень близкую къ абсолютному нулю (-273°C) - сила химическаго сродства почти не проявляется. Химическая реакція прочно-

дить даже при повышеніи температуры немного выше комнатной. Для вызова реакцій между этими газообразными употребляется электрическая искра. Замѣчательно, что хотя теплота способствуетъ къ проявленію химическаго сродства, однако, какъ мы видѣли раньше, повышеніе температуры употребляется для разложенія сложныхъ тѣлъ. Нагрѣваніе въ слабой степени – способствуетъ соединенію, а въ сильной степени дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ для соединенія тѣлъ употребляется свѣтъ напримѣръ солнечный свѣтъ. Собственно не свѣтъ вызываетъ реакцію, а такъ называемые химическіе лучи – фіолетовые и ультра фіолетовые. Если смѣшать хлоръ съ водородомъ въ равныхъ объемахъ въ темнотѣ или при отсутствіи химическихъ лучей и затѣмъ выставить на свѣтъ, то произойдетъ взрывъ и хлоръ химически соединится съ водородомъ, образуя хлороводородъ. Но не всѣ тѣла химически соединяются при свѣтѣ, на другія тѣла онъ дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ, такъ напр: серебряныя соли, употребляющіяся въ фотографіи, разлагаются свѣтомъ. Относительно двоякаго дѣйствія теплоты приведемъ нѣкоторыя соображенія, которыя намъ это поясняютъ. Пока только по отношенію къ твердымъ

и жидким телам. Если мы имеем твердое тело, как напр: фосфор, до реакций представляющей однородную массу. После реакций имеем порошкообразную массу фосфорного ангидрида. Каждая малая частица его представляет собою химическое соединение фосфора и кислорода. Нагревание действует против сил сцепления, помогая проявлению химического сродства, так как соединение должно сопровождаться разъединением частиц тела. Нагревание есть живая сила частиц тела. Увеличивая температуру тела, мы тем самым увеличиваем живую силу, а следовательно быстроту и амплитуду движения. Теоретически предела нагреванию нет, но мы должны опасаться и допустить, что при достаточно сильном нагревании амплитуда движения должна увеличиться до того, что разстояние между частицами тела увеличится. Обратимся теперь ко второму вопросу, именно к вопросу о том, как узнать произошло ли химическое соединение или нет, имеем ли мы простую смесь или химическое соединение. Между признаками химического соединения самый главный есть однородность. Хотя химическое соединение состоит из многих различных веществ однако оно однородно. Однородность его заключается в том, что свойства произвольной частицы тела не отличаются от свойств всего тела. В смеси это не наблюдается. Тем такой однородности нет. Свойства различных частей смеси будут всегда различны. Хорошим примером, что есть смесь — смесь железа с серой.

Железо можно получить известным путем в виде тем мелкаго порошка, сера тоже, порошок ея даже находится в продаже подъ именем сернаго цвета. Чем порошок мельче, тем онъ былье. Если смешать железо и серу, то получим подвидимому, вещество однородное темно сераго цвета. Но пока это происходит при обыкновенной температуре, мы химическаго соединенія не получимъ, а получимъ обыкновенную механическую смесь. Различными способами мы можемъ констатировать, что это смесь. Если станемъ эту смесь разсматривать помощью микроскопа, то различимъ отдельно железный порошок и отдельно серный цвет. Если подействуемъ магнитом на эту смесь, то можемъ совершенно отделить железо от серы, так как железо притягивается магнитом, а сера не имеет этого свойства. Если смесь обработать сернистым углеродом, то мы в состояніи будемъ отделить железо отъ серы, ибо сера растворима в сернистом углероде, тогда как железо не растворяется в немъ. Совсем иное мы увидимъ, если нагреем пробирку со смесью, то сера раскалится, превратится в паръ и начнет действовать своими парами на железо. Когда прекратим нагреваніе, то увидимъ, что образовалось какое-то черное тело, не имеющее ни свойств железа ни свойств серы. Это будет химическое соединеніе, называемое сернистым железом. Путем получения такимъ образомъ химическаго соединения мы не

14/128
Моск. Высш. Техн. Училище Библиотека им. Н. Э. Баумана
Московское Высшее Техническое Училище Библиотека

смѣшеніемъ отдѣлить дѣйствіемъ сѣрнистаго углерода одно тѣло
одно отъ другого и это химическое соединеніе нельзя разло=
жить на составныя части дѣйствуя магнитомъ, такъ какъ это
чисто механическій способъ и разсматривая подъ микроскопомъ
эту смѣсь мы не различимъ отдѣльно желѣза и серы и
увидимъ только одну сплошную черноватую массу. Бываютъ слу=
чаи, когда рѣшеніе вопроса очень важно, но рѣшить трудно.
напр: въ случаѣ газовыхъ смѣсей. Въ такихъ случаяхъ употре=
бляется особый пріемъ: Извѣстно, что въ случаѣ смѣси свой=
ства остаются одни и тѣже а въ случаѣ химическаго соеди=
ненія измѣняются. Слѣдовательно рѣшеніе вопроса можно све=
сти къ отысканію свойствъ въ данномъ соединеніи отличныхъ
отъ свойствъ входящихъ въ него тѣлъ. Если найдены, то
предъ нами химическое соединеніе. Для примѣра возьмемъ
два газа: хлоръ - желто-зеленаго цвѣта и водородъ - безцвѣт=
ный. Если ихъ въ темнотѣ смѣшать, то получится смѣсь га=
зовъ почти безцвѣтная. Не это будетъ химическая смѣсь.
если нагрѣть или выставить на дѣйствіе химичес=
кихъ лучей, то произойдетъ взрывъ и получится новый
газъ хлористоводородъ, который по внѣшнимъ свойствамъ
нельзя отличить отъ смѣси хлора и водорода: объемъ
тотъ же, плотность такая же какъ и смѣси, но
внѣшнимъ признакамъ и по физическимъ свойствамъ

нельзя узнать химическое ли мы химическое соединение или смесь. Употребим по этому способ растворения, различных свойств. Воспользуемся для узнания способностью растворяться в жидкости различных газов различно. Водород растворяется в одном объеме воды – 0,02 такого же объема. Хлора – 2,5 объема. Смеси должно растворяться 1,24, но хлороводорода растворяется 450 объемов. Следовательно пред нами химическое соединение.

Законы химических взаимодействий

До сих пор мы рассматривали химическое соединение с качественной стороны, теперь обратимся к изучению его со стороны количественной. При этом мы увидим, что два тела могут соединяться с собой только в известных отношениях т.е на данному количеству одного тела можно присоединять другое только до известного предела. Этот предел мы укажем на двух примерах. Есть очень обширная категория соединений, называемых кислотами, обладающих способностью изменять цвет различных растительных пигментов. Так напр: синий цвет более всего употребительного пигмента в лакмусе изменяет в красный. Существует также другая менее обширная категория имеющих основания соединения которых в известном смысле имеют противоположные свойства чем кислоты. Так они

окрашивают красный лакмус в синий. Пользуясь этим свойством основания можно легко определить предыл. Возьмем кислоту, окрасим ее в красный цвет и станем вливать основание. До предыла красноватый оттенок будет преобладать. При вливании основания в кислоту, каждая частица ее осредосоливается. Мы можем сказать „осредосоливается" потому что продукт соединения кислоты и основания есть соли. Когда наступит предыл, т.е когда вся кислота осредосолится, достаточно будет одной капли основания для того, чтобы измынить сразу цвет жидкости в синий. Этот предыл выражается всегда в определенном весе. Если взять кислоту и количество влитого основания, то узнаем, что на 98 др. кислоты нужно 80 др основания. Подобный предыл с подобно строго определенным весовым отношением наблюдается при горении фосфора. На 62 др фосфора нужно 80 др кислорода. При этом, как видно, числа отличаются между собою, но между ними можно наблюдать замечательное соотношение. Для того, чтобы вывести это соотношение, сравним весовые количества некоторых элементов, нужных для соединения с определенным весовым количеством одного элемента. Таким элементом является хлор, который энергично соединяется почти со всеми металлами.

Возьмем 100 др Hg (ртути) и будем пропускать через нее

хлор. Ртуть, соединившись с хлором, образует белое кристаллическое вещество - хлорную ртуть или сулему. Если взвесить, то окажется, что хлора пошло 35,5 гр. Для того, чтобы узнать, какое количество другого металла может присоединить это-же (35,5 гр.) количество хлора, воспользуемся реакцией двойного обмена. Растворим сулему в воде и опустим туда медную пластинку. Медь вытеснит ртуть и станет на ее место, при чем изменится цвет жидкости; появится зеленый оттенок. Замечтим, каким количеством меди замещается ртуть. Для этого взвесим до и после опыта медную пластинку; она уменьшится в весе на 64 гр.; следовательно 64 гр-Cu (меди) насытили 35,5 гр-Cl (хлора). В медный раствор опустим цинковую пластинку. Цинк, обладая большею энергией к хлору, чем медь, вытеснит медь и станет на ее место. Жидкость при этом из цветной сделается бесцветной. Пластинка цинковая убудет в весе и чем убыль в весе покажет сколько граммов цинка насыщают 35,5 гр - Cl (хлора). Окажется, что 65 гр. Если к 35,5 гр. хлора присоединить водород - который служит прототипом элементов. Вещество - хотя газообразное вещество, однако, по свойствам очень похоже на металл. Если продолжать опыты, то окажется, что нужно 1 гр - H (водорода). Мы получили таким образом ряд чисел, выражающих веса различных элементов соединяющихся с одним и тем же количеством нового элемента. Эти числа называются равно-

значущими или эквивалентными. Они эквивалентны относительно хлора. Если станем соединять эти элементы съ какимъ нибудь другимъ, то получимъ тѣ же самыя числа. Дѣйствительно, если водородъ насыщать кислородомъ, то при образованіи воды на 1 ат. H (водорода) — пойдетъ 8 ат. O (кислорода). Станемъ кислородъ соединять съ другими элементами, придерживаясь этого числа напр. съ хлоромъ, цинкомъ мѣдью и ртутью. Окажется, что, чтобы насытить 8 ат. O (кислорода), нужно 35,5 ат. Cl, 32 ат. Cu, 33 ат. Zn и 100 ат. Hg. Опыты показываютъ, что эти числа не случайно эквивалентны относительно Cl и относительно O, но они какъ показываютъ дальнѣйшіе опыты эквивалентны относительно всѣхъ элементовъ, которые способны соединяться хотя съ однимъ изъ слѣдующихъ элементовъ: Hg. Cu. Zn. H. O. Cl. Такъ, если найдемъ, что 1 ат. H, соединяясь съ бромомъ требуетъ для насыщенія 80 ат. Br (брома), то наперед знаемъ, что на 80 ат. Br. нужно 35,5 ат. Cl. 33 ат. Zn. 32 ат. Cu и 100 ат. Hg. И такъ мы видимъ, что эти числа равносильны, эквивалентны, относительно всѣхъ элементовъ и отсюда вытекаетъ законъ, называемый закономъ эквивалентности, который формулируется такъ: Всякій элементъ, вступающій въ соединеніе, приноситъ съ собой постоянный опредѣленный характерный для

него весь. Этотъ законъ есть основной законъ всей химіи. Кромѣ этой закономѣрности въ химіи наблюдаются еще другія по отношенію къ вѣсу. Нѣкоторые элементы какъ напр. Zn (цинкъ) даютъ одно соединеніе. Другіе даютъ по два по три, а нѣкоторые даже и болѣе соединеній съ однимъ элементомъ. Такъ напримѣръ водородъ съ кислородомъ образуетъ два соединенія: воду и перекисъ водорода. Отношеніе вѣсовыхъ количествъ водорода и кислорода въ первомъ случаѣ 1:8 а во второмъ 1:16. Углеродъ съ кислородомъ даетъ два соединенія: угольный ангидридъ и окисъ углерода. Отношеніе вѣсовыхъ количествъ углерода и кислорода въ первомъ случаѣ 6:16, а во второмъ 6:8. Иногда эти отношенія бываютъ сложныя. Хорошимъ примѣромъ служитъ желѣзо. Оно образуетъ съ кислородомъ два соединенія: закисъ и окисъ. Въ первомъ отношеніе вѣсовъ желѣза и кислорода 28:8, во второмъ 56:24. Двадцать четыре кратно восьми, а 56 кратно 28. Эта законность наблюдается по всюду и носитъ названіе закона кратныхъ отношеній, или кратныхъ пропорцій, который состоитъ въ томъ, что, если два какіе-нибудь элемента образуютъ нѣсколько соединеній, то количества въ которыхъ входитъ въ со-

единенiе каждый изъ нихъ, находящихся между собою, въ простыхъ кратныхъ отношенiяхъ. Этотъ законъ простъ и понятенъ. Открытiемъ закона эквивалентности химiя обязана нѣмецкому химику Рихтеру, а закона кратныхъ отношенiй Дальтону. Дальтонъ ученый весьма замѣчательный по широтѣ и всеобъемлемости ума. Ему химiя обязана также и гипотезой, изъ которой вытекаютъ объясненiя этихъ законовъ. Эта гипотеза есть гипотеза о строенiи вещества или атомистическая гипотеза.

Атомистическая гипотеза.

По этой гипотезѣ вещество не непрерывно, а состоитъ изъ множества отдѣльныхъ частицъ — атомовъ. Эти атомы не дѣлимы абсолютно. Абсолютное дѣленiе не нужно. Достаточно только допустить, что никакими силами мы не можемъ ихъ раздѣлить, что силы природы ихъ не дѣлятъ, и что мы на нихъ смотримъ какъ на нѣчто цѣльное. Всѣ химическiя соединенiя образуются сопоставленiемъ цѣльныхъ атомовъ. Атомистическая гипотеза признаетъ, что атомы отдѣлены другъ отъ друга междуатомнымъ пространствомъ. Въ газообразныхъ тѣлахъ это пространство громадное, а въ жидкихъ и твердыхъ тѣлахъ оно незначи-

чительно. Исходя из этой гипотезы, мы легко можем объяснить законы эквивалентности и законы кратных отношений, если только сделаем одно допущение. Если мы имеем два элемента различные между собою по физическим и химическим свойствам, между прочим по плотности и по весу, то очевидно, что различие этих элементов не зависит от количеств, в которых мы их рассматриваем, т.е. если существует разница в свойствах при данных количествах, то, само собой разумеется, она будет существовать и при количествах меньших, чем данные, и даже тогда, когда мы возьмем самые маленькие частицы - атомы, — последний предел делимости. Следовательно атомы различных элементов будут отличаться между собою по своим свойствам и по весу, также как отличаются самые элементы. Абсолютные же веса атомов различных тем вследствие их очень малой величины трудно и даже невозможно определить. Поэтому при вычислениях употребляются их относительные веса, при чем за единицу сравнения, само собою разумеется нужно принять атом элемента наиболее легкого. Этому условию удовлетворяет водород и поэтому атом водорода принять за единицу и с ним сравниваются атомы всех других элемен-

тов. Примемъ и мы атомъ водорода за 1. и предположимъ, что атомъ кислорода вѣситъ въ 8 разъ больше, углерода въ 6 разъ, хлора въ 35,5 и.т.д. и вообще, что вѣсъ атома по отношенію къ водороду равенъ его эквиваленту. Впослѣдствіи мы узнаемъ, что во многихъ случаяхъ это такъ и бываетъ.

Если два тѣла соединяются между собою, то они могутъ соединяться не иначе какъ цѣлыми атомами. т.е одинъ атомъ одного вещества можетъ связать по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ другого. Слѣдовательно реакція между водородомъ и кислородомъ можетъ происходить только такимъ образомъ: одинъ атомъ водорода связываетъ одинъ атомъ кислорода, но такъ какъ атомъ кислорода въ 8 разъ тяжелѣе атома водорода, то онъ и принесетъ это отношеніе съ собой въ соединеніе и слѣдовательно отношеніе вѣсовъ въ соединеніи кислорода и водорода будетъ 1:8. Если возьмемъ большее количество водорода, положимъ такое, что въ немъ заключается n атомовъ, вѣсящихъ n единицъ атомнаго вѣса, то соотвѣтствующее количество кислорода будетъ состоять изъ n атомовъ вѣсящихъ 8n единицъ. Если возьмемъ отношеніе вѣсовъ, то получимъ тоже число какъ и прежде $n : 8n = 1 : 8$.

Точно также, если хлоръ вѣситъ 35,5, то при всякомъ количествѣ соединенія его съ водородомъ, отношеніе между вѣса-

ли H и Cl будетъ: 1: 35,5. И вообще, при соединеніи двухъ какихъ нибудь элементовъ, количества этихъ элементовъ будутъ соотвѣтствовать вѣсамъ ихъ атомовъ, взятыхъ относительно вѣса атома водорода. и отношеній между двумя этими количествами будетъ равно отношенію между вѣсами атомовъ.

Положимъ, что мы имѣемъ какое-нибудь соединеніе, состоящее изъ нѣсколькихъ атомовъ двухъ элементовъ. Мы можемъ получить изъ него другое соединеніе тѣхъ же элементовъ, придавъ къ прежнему соединенію атомъ того или другого элемента, или же придавъ по атому каждаго, или, вообще придавъ нѣсколько атомовъ одного и нѣсколько атомовъ другого, но непремѣнно цѣлое число атомовъ, такъ какъ они недѣлимы. Каждый прибавленный атомъ принесетъ свой вѣсъ и вѣсъ этотъ повторится столько разъ сколько было прибавлено атомовъ, такъ что вѣса каждаго элемента въ обоихъ соединеніяхъ будутъ простые кратные отъ вѣса его атома, который мы принимаемъ равнымъ вѣсу эквивалента.

Напримѣръ, мы имѣемъ соединеніе водорода съ кислородомъ – воду, гдѣ одинъ атомъ водорода соединенъ съ однимъ атомомъ кислорода ⊙⊙; придавъ къ нему одинъ атомъ кислорода ⊙⊙⊙, мы получимъ другое соединеніе тѣхъ же элементовъ – перекись водорода – гдѣ отношеніе вѣсовъ будетъ 1:16, а 16 и 8 суть числа кратныя между собою. Мы разсматривали такъ-

же соединения железа съ кислородомъ – закисъ и окисъ железа. Въ первомъ соединеніи отношеніе вѣсовъ было 28 : 8, слѣдовательно здѣсь одинъ атомъ железа связываетъ одинъ атомъ кислорода ⊜; другое же соединеніе получится изъ этого черезъ прибавку 1 атома железа и двухъ атомовъ кислорода ⊜⊜ ; отношеніе вѣсовъ будетъ 56 : 24. ; здѣсь 56 – вѣсъ железа – будетъ кратное отъ 28 – вѣса атома железа. и вѣсъ. кислорода 24 – кратное отъ 8 – вѣса атома. кислорода.

Изъ всего разсмотрѣннаго нами можно заключить о томъ какъ важно знать атомные вѣса элементовъ: не говоря уже о томъ, что отъ атомнаго вѣса элемента зависитъ количества, въ которыхъ онъ входитъ въ соединеніе и свойства элементовъ зависятъ отъ него и съ его измѣненіемъ измѣняются сами. Вслѣдствіе этого знаніе истинной величины атомныхъ вѣсовъ элементовъ для химіи есть дѣло первой важности. Этотъ вопросъ могъ бы быть легко рѣшенъ, если бы вообще какіе – нибудь два элемента могли образовать между собою только одно соединеніе; но въ виду способности элементовъ образовать съ другимъ элементомъ не одно соединеніе, а нѣсколько, мы не можемъ открыть ихъ атомные вѣса прямо черезъ вычисленіе ихъ эквивалентовъ, потому что въ этомъ случаѣ намъ предстоитъ выборъ ме-

жду нѣсколькими атомными вѣсами вслѣдствіе того, что для каждаго соединенія элементъ имѣетъ какъ бы особые эквиваленты. Пояснимъ это примѣромъ.

Мы упомянули о двухъ соединеніяхъ водорода съ кислородомъ, о водѣ, гдѣ на 1 вѣсовую часть *H* приходится 8 частей *O*, и о перекиси водорода, гдѣ на 1 часть *H* приходится 16 частей *O*. Слѣдовательно для воды эквивалентъ кислорода будетъ 8, а для перекиси водорода 16. Такъ, что при назначеніи атомнаго вѣса кислорода намъ предстоитъ выборъ между 8 и 16 и то, что мы уже знаемъ, не даетъ намъ ещё никакого права на выборъ того или другого эквивалента. Поэтому мы можемъ принять за атомный вѣсъ кислорода или 8 или 16.

Тоже самое представляется намъ и относительно другихъ элементовъ, образующихъ нѣсколько рядовъ соединеній: окисъ углерода (отношеніе атомнаго вѣса *C* къ атомному вѣсу *O* = 6:8) и угольный ангидридъ (отношеніе вѣсовъ 6:16)

Соображенія, на основаніи которыхъ устанавливается атомный вѣсъ элементовъ мы изложимъ впослѣдствіи; а пока замѣтимъ только, что для тѣхъ элементовъ, которые представляютъ газы или по крайней мѣрѣ могутъ обращаться въ газообразное состояніе, существуетъ правильность, благодаря которой можно съ точностью установить ихъ атомный вѣсъ; но для тѣлъ твердыхъ или жидкихъ, не обращаю-

нящихся въ газообразное состояніе, это такіе гораздо трудные и сложные. Здѣсь бываетъ нужно принять во вниманіе много соображеній, для того, чтобы вывести правильные атомные вѣса.

Вдаваться въ опредѣленіе атомныхъ вѣсовъ теперь не будемъ, а приведемъ только атомные вѣса элементовъ, съ которыми уже встрѣчались.

Водородъ	H.	— 1.
Кислородъ	O	16.
Азотъ	N	14.
Хлоръ	Cl	35,5
Углеродъ	C	12
Фосфоръ	P	31
Желѣзо	Fe	56

и т. д.

Прежде, говоря о знакахъ элементовъ, мы придавали имъ исключительно качественное значеніе, т. е знакъ H. напр., изображалъ водородъ, не давая никакого понятія о количествѣ его; теперь же, познакомившись съ понятіемъ объ атомахъ, мы будемъ придавать знакамъ элементовъ и количественное значеніе, именно каждый знакъ будетъ выражать собою атомъ элемента съ соотвѣтствующимъ ему вѣсомъ; такъ H есть атомъ водорода съ вѣсомъ равнымъ 1; O — есть атомъ кислорода съ вѣсомъ равнымъ 16; C — атомъ углерода съ вѣсомъ 12 и т. д.

Сообразно съ этимъ измѣняются нами формулы воды и угольнаго ангидрида, которыя мы раньше дали.

Въ водѣ отношеніе вѣсовъ водорода и кислорода есть 1:8. Атомный вѣсъ водорода 1, кислорода – 16. Если мы возьмемъ нашу прежнюю формулу воды HO, то отношеніе вѣсовъ количествъ водорода и кислорода. 1:16. Слѣдовательно, чтобы сохранить отношеніе входящихъ вѣсовъ и отношеніе атомныхъ вѣсовъ, мы должны взять два атома водорода и одинъ кислорода, и формула приметъ видъ H_2O. (Отношеніе вѣсовъ 2:16 = 1:8). Число, обозначающее количество взятыхъ атомовъ принято писать у знака элемента или въ видѣ индекса, или въ видѣ показателя степени, такъ напр: 2 атома водорода обозначаются или H_2 или H^2. *

Въ угольномъ ангидридѣ отношеніе вѣсовъ углерода и кислорода 6:16. Атомный вѣсъ углерода — 12, кислорода – 16. Слѣдовательно чтобы соединить отношеніе входящихъ количествъ съ отношеніемъ атомныхъ вѣсовъ, мы должны взять одинъ атомъ углерода и два атома кислорода, и прежняя формула CO приметъ видъ CO_2

Точно также формула фосфорнаго ангидрида, гдѣ на 62 ч. фосфора приходится 80 частей кислорода, должна принять видъ. P_2O_5

Химическія формулы, подобно знаку элемента, имѣютъ

кромѣ качественнаго значенія еще и количественное. Поэтому по этимъ формуламъ мы можемъ вычислить какое количество даннаго вещества, мы можемъ получить изъ даннаго соединенія. Напр. желательно знать сколько можно получить изъ пуда магнитнаго желѣзняка (желѣзной руды, ~~песка~~) встрѣчающейся въ большомъ количествѣ на Уралѣ) чистаго желѣза. Формула магнитнаго желѣзняка Fe_3O_4. Вычисляемъ по формулѣ общій частичный вѣсъ соединенія. $Fe_3 = 56.3 = 168$; $O_4 = 16.4 = 64$ а $Fe_3O_4 = 168+64 = 232$. Слѣдовательно въ 232 частяхъ руды заключается 168 частей чистаго желѣза, а въ пудѣ магнитнаго желѣзняка будетъ заключаться количество желѣза равное четвертому пропорціональному этихъ чиселъ, именно:

$$232 : 168 = 1 : x \text{ или } x = \frac{168}{232}\text{п} = \frac{21}{29}\text{п}.$$

На практикѣ, конечно, получилось бы желѣза меньше этого количества, но эта неточность зависитъ отъ несовершенства способовъ добыванія его и, если бы мы произвели эту операцію въ лабораторіи самымъ тщательнымъ образомъ, то получили бы именно это самое количество.

Помощью химическихъ знаковъ и формулъ мы можемъ письменно выразить какую угодно реакцію.

Именно написавъ отдѣльно тѣла, участвовавшія въ реакціи и тѣла, образовавшіяся послѣ реакціи, и соединивъ ихъ знакомъ равенства, мы получимъ письменное выраженіе реакціи - уравненіе реакціи или **химическое уравненіе**. Знакъ равенства мы можемъ употребить, потому что каждая формула представляетъ собою нѣкоторый опредѣленный вѣсъ, а на основаніи закона вѣчности вещества мы имѣемъ: - сумма вѣсовъ тѣлъ дѣйствующихъ равна суммѣ вѣсовъ тѣлъ получающихся. Выразимъ, напримѣръ реакцію горѣнія фосфора. Продуктъ горѣнія фосфора – фосфорный ангидридъ состоитъ изъ двухъ частей фосфора и пяти частей кислорода. Слѣдовательно мы должны написать уравненіе горѣнія фосфора такъ:

$$2P + 5O = P_2O_5.$$

Мы пишемъ $2P$, а не P_2 и $5O$, а не O_5, потому что мы желаемъ выразить, что берешь 2 частицы фосфора и пять частей кислорода, а не по одной части нѣкотораго соединенія фосфора P_2 и нѣкотораго соединенія кислорода O_5.

При разложеніи малахита мы возстановляли окисъ мѣди водородомъ. До реакціи мы имѣли окисъ мѣди CuO и водородъ H, а послѣ реакціи воду H_2O и мѣдь Cu. Такъ какъ для образованія воды надо на

одинъ атомъ кислорода, два атома водорода, то мы въ первой части уравненія снабдимъ знакъ водорода H коэффиціентомъ 2, чѣмъ мы обозначаемъ, что до реакціи мы имѣли два отдѣльныхъ атома H. Слѣдовательно реакція напишется такъ:

$$CuO + 2H = H_2O + Cu.$$

Возьмемъ болѣе сложную реакцію, именно разложеніе углекислаго ангидрида металломъ каліемъ, реакцію, встрѣчаемую нами при разложеніи малахита. До реакціи мы имѣли углекислый ангидридъ CO_2 и металлъ Калій K, послѣ реакціи окиселъ калія K_2O и углеродъ C. Для образованія окиси калія нужно на одинъ атомъ кислорода два атома калія, а на 2 атома кислорода нужно 4 атома калія. Слѣдовательно здѣсь реакція напишется такъ:

$$CO_2 + 4K = 2K_2O + C.$$

Химическая формула имѣетъ кромѣ теоретическаго значенія, также и практическое, именно, пользуясь формулой мы можемъ вычислить сколько нужно матеріала для полученія желаемаго количества продукта. Такъ напр. предположимъ, что надо наполнить извѣстный баллонъ водородомъ. Водородъ, какъ извѣстно, добываютъ дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислоты на цинкъ. Уравненіе добыванія водорода извѣстно.

Слѣдовательно можно разные вычислить сколько нужно сѣрной кислоты и цинка для полученія извѣстнаго количества водорода. Уравненіе добыванія водорода:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Оно совершенно правильно изображаетъ начальное и конечное состояніе процесса, не вовсе не изображаетъ промежуточныхъ. Они для насъ и не нужны. Количество водорода нужное для наполненія извѣстнаго баллона опредѣлить легко, зная ёмкость баллона и вѣсъ куб метра водорода. Подставивъ въ химическое уравненіе добыванія водорода вмѣсто знаковъ соотвѣтствующіе атомные вѣса получимъ:

$$65 + (2+32+64) = (65+32+64) + 2.$$

Изъ этого уравненія видно, что, чтобы получить напр. 2 klgr водорода нужно 65 klgr Zn и 2+32+64 = 98 klgr сѣрной кислоты. Приведенными примѣрами химическаго уравненія мы ограничимся, такъ какъ съ ними намъ придется встрѣчаться въ теченіи всего курса.

Объемныя отношенія.

Въ законахъ эквивалентности и кратныхъ отношеній мы видѣли, что существуетъ строго-опредѣленное отношеніе вѣсовыхъ количествъ тѣлъ, вступающихъ въ соединеніе. Подобную же правильность можно наблюдать и по отношенію къ объемамъ эле-

ментовъ соединяющихся. Прежде чѣмъ приступить къ выводу этой правильности, сдѣлаемъ слѣдующую оговорку: Когда рѣчь идетъ объ объемахъ, то агрегатное состояніе тѣла имѣетъ главное значеніе. На самомъ дѣлѣ, когда рѣчь идетъ о вѣсѣ, то, все равно имѣемъ ли мы твердое тѣло, жидкое или газообразное, вѣсъ при всякихъ условіяхъ остается одинъ и тотъ же. Съ объемомъ, дѣло иное: онъ съ измѣненіемъ условій измѣняется. При этомъ правильность по отношенію къ объемамъ можно усмотрѣть, относительно твердыхъ тѣлъ, жидкихъ и газообразныхъ. Газообразное состояніе есть самое простое изъ всѣхъ и поэтому правильность между объемами гораздо легче усмотрѣть, чѣмъ между жидкими и твердыми тѣлами. Эта простота газообразнаго состоянія происходитъ отъ того, что атомы тѣлъ, находящихся въ газообразномъ состояніи находятся другъ отъ друга на огромномъ разстояніи и при этомъ каждая частица совершаетъ движеніе вполнѣ самостоятельно независимое отъ другихъ, т.е сила сцѣпленія частицъ равна нулю. При своемъ движеніи частицы наталкиваются другъ на друга и сейчасъ же отскакиваютъ вслѣдствіе своей абсолютной эластичности и продолжаютъ движеніе съ прежней скоростью. Въ тѣлахъ нахо-

дящихся въ жидкомъ состояніи или видимомъ совершенно иное. Тамъ атомы находятся столь близко другъ отъ друга, что между ними проявляется сила сцѣпленія, которая своимъ присутствіемъ усложняетъ движеніе частицъ. Это усложненіе движенія проявляется въ уменьшеніи внѣшняго объема. То же и еще въ большей степени происходитъ въ твердыхъ тѣлахъ. Понятно, что вліяніе вышесказаннаго правильности между объемами въ жидкихъ и твердыхъ тѣлахъ гораздо трудные усмотрѣть чѣмъ въ тѣлахъ находящихся въ газообразномъ состояніи. Однако не во всѣхъ газахъ силу сцѣпленія можно принять равной нулю. Есть еще другіе газы, въ которыхъ сила сцѣпленія проявляется, хотя очень слабо. Такіе газы не подчиняются вполнѣ строго закону Гэй-Люссака. какъ первые газы, называемые настоящими.

Правильность, наблюдаемая по отношенію къ объемамъ газообразныхъ тѣлъ вступающихся въ соединеніе, послужила основаніемъ двухъ законовъ, извѣстныхъ подъ именемъ законовъ Гей-Люссака.

Законы эти слѣдующіе и относятся какъ къ постояннымъ или настоящимъ газамъ, такъ и къ легко сгущаемымъ или парамъ.

I Если два элемента соединяются друг с другом въ газо- или парообразномъ состояніи, то объемы съ которыми они входятъ въ соединеніе, находятся въ простыхъ отношеніяхъ между собою, т.е. они входятъ или въ равныхъ объемахъ или въ отношеніи 1:2; 2:3; 1:3 и т.д.

Второй законъ относится къ продукту соединенія, если онъ можетъ быть полученъ въ газообразномъ или парообразномъ состояніи и формулируется такъ: При образованіи газо- или парообразныхъ соединеній объемъ полученнаго соединенія находится въ простомъ отношеніи къ объемамъ соединяющихся газовъ.

Эти законы по виду, какъ кажется, относятся къ физическимъ свойствамъ тѣлъ, но они для химіи имѣютъ и имѣли громадное значеніе.

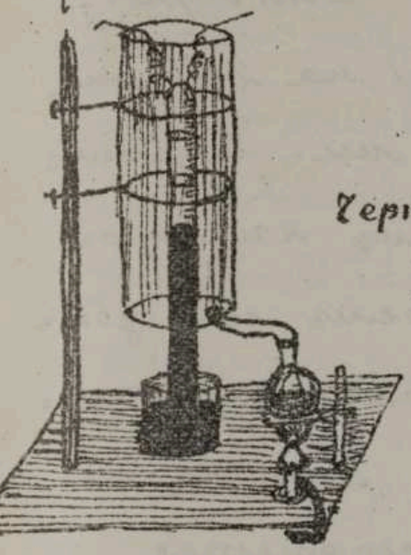
Укажемъ 1) на опытъ подтвержденіе этихъ законовъ. 2) пріемы, служащіе для провѣрки ихъ и 3) наконецъ, слѣдствія, къ которымъ привело ихъ открытіе.

Вѣсовое уравненіе воды $H_2 + O = H_2O$. Покажемъ на опытѣ, что объемное уравненіе воды:

$$2v\,H + 1v\,O = 2v\,H_2O.$$

т.е что одинъ объемъ кислорода, соединяясь съ

двумя объемами водорода, дает два объема воды. Для доказательства берут прибор, изображенный на чертеже 5. Он состоит из центральной узкой трубки, называемой эвдиометром. Трубка эта барометрической длины, калиброванная, запаянная с одного конца, а с другой открытая. Для того, чтобы вызвать реакцию между газами находящимися в трубке в верхней ея части вплавляют две платиновыя пластинки. Наполнив эвдиометр ртутью опрокидывают ее в чашку с ртутью и затем вводят в нее 2 объема H и 1 объем O. Затем концы платиновых проволок соединяют с электрической баттареей. Появляется между ними искра и газы вступают в соединение. Для того, чтобы наблюдать объемы газов при одинаковом давлении, смотрят за тем, чтобы уровень ртути в трубке до и после соединения газов был на одной и той же высоте, и чтобы при одинаковой температуре, эвдиометр окружают другой более широкой трубкой



Черт. 5.

Пропуская пар, нагретый до 100°С между трубками поддерживают во время опыта постоянную температуру эвдиометра. Для образования воды всегда нужно взять на 2 объема водорода 1 объем кислорода. Если мы возьмем больше кислорода, то лишний объем кислорода не вступит в соединение, в чем мы убеждаемся вводя в атмосферу соединения тлеющую лучину. Она сейчас загорится. Если взять лишний объем водорода, то он останется, в чем мы убеждаемся при приближении к соединению горящего тела. Водород воспламенится.

Таким образом мы получим следующее объемное уравнение образования воды.

$$2vH + 1vO = 2vH_2O.$$

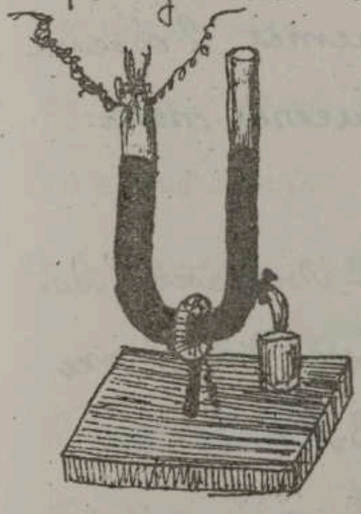
Его можно обнаружить путем синтеза. ~~вывод~~ Подобным образом как объемное уравнение воды выведено, можно вывести для других газов, напр. для уравнение образования хлористого водорода.

$$1vH + 1vCl = 2vClH.$$

и бромистого водорода

$$1vH + 1vBr = 2vBrH.$$

Количество реакций где газы прямо соединяются очень ограничено. Не мало есть соединений, которыя получить прямо посредствомъ реакции соединенія невозможно, а получаются только посредствомъ реакции замѣщенія. Правильность законовъ Гей-Люссака въ этомъ случаѣ подтверждается разложеніемъ тѣла на составныя части. Къ подобнымъ соединеніямъ относится амміакъ - газообразное тѣло, водный растворъ котораго извѣстенъ подъ именемъ „нашатырнаго спирта". Амміакъ есть соединеніе азота съ водородомъ. Прямымъ соединеніемъ азота съ водородомъ его получить нельзя, но полученный амміакъ можно разложить на составныя части въ приборѣ изображенномъ на чертежѣ 6, пропуская электрическую искру между платиновыми проволоками въ верхней закрытой части трубки где находится амміакъ. Амміакъ отъ дѣйствія электрическихъ искръ разлагается на водородъ и кислородъ. Путемъ аналитическихъ пріемовъ, можно анализировать смѣсь т.е узнать сколько водорода и сколько азота. Анализъ производится слѣдующимъ образомъ. Впускаютъ въ трубку со смѣсью опредѣленное количество кислорода. Кислородъ заставляютъ соединиться съ водородомъ.



Черт. 6.

Въ трубку получается вода, кислородъ и азотъ. Воду удаляютъ поглощеніемъ, вводя на длинной платиновой проволокѣ шарикъ-изъ кокса, смоченный въ крѣпкой сѣрной кислотѣ въ трубку такъ, чтобы онъ попалъ въ смѣсь. Затѣмъ кислородъ удаляютъ, вводя другой шарикъ смоченный въ щелочномъ растворѣ пирогалловой кислоты. Такимъ образомъ получивъ въ трубкѣ объемъ азота, мы узнаемъ его объемъ. Зная объемъ смѣси и объемъ азота, узнаемъ объемъ водорода. Оказывается, что въ смѣси азота 1/4 а водорода 3/4. и объемъ амміака при разложеніи удваивается. Слѣдовательно два объема смѣси даютъ 1 объемъ амміака или изъ соединенія 1 объема азота и 3 объемовъ водорода получается 2 объема амміака. Результатъ опыта запишется такъ:

$$3v\,H + 1v\,N = 2v\,NH_3.$$

Доказать правильность законовъ Гей-Люссака можно еще инымъ путемъ, путемъ общимъ для всѣхъ соединеній, именно путемъ вычисленій. Въ физикѣ есть формула связывающая объемъ вѣсъ и плотность. Если обозначимъ черезъ v-объемъ. p – вѣсъ а d – плотность, то формула напишется такъ: $v = \frac{p}{d}$. Она вытекаетъ прямо изъ самаго понятія

о плотности. Плотность видов, как известно, есть отношение веса к объему т.е. $д = \frac{р}{v}$ или $v = \frac{р}{д}$. Пользуясь этой формулой можно написать объемное уравнение всякого газообразного соединения. Возьмем для примера одно из кислородных соединений азота именно N_2O - закись азота или веселящий газ. Объемное уравнение этого соединения мы опытом вывести не можем, но можно посредством вычислений. Формула N_2O есть формула атомная. Следовательно, как веса входящих элементов, так и вес всего соединения мы можем вычислить. Плотность их опытом можно определить, а объемы вычисляются по формуле $v = \frac{р}{д}$. и следовательно мы в состоянии написать объемное уравнение образования закиси азота.

$$V^N = \frac{2.14}{д_N} = a \qquad V^O = \frac{16}{д_O} = b. \qquad V^{N_2O} = \frac{2.14+16}{д_{N_2O}} = c.$$

Подставив плотности и сделав вычисление найдем $c = a = 2b$. Объемное уравнение образования закиси азота напишется так:

$$2vN + 1vO = 2vN_2O.$$

Теперь перейдем к последствиям законов Гей-Люссака. Последствия их для химии столь громадное

чимъли значеніе, что самымъ можно утверждать что періодъ, послѣдовавшій за ихъ открытіемъ, есть одинъ изъ самыхъ цвѣтущихъ періодовъ развитія химіи

При соединеніи элементовъ наблюдается правильность, какъ по отношенію къ вѣсу тѣлъ вступающихъ въ соединеніе, такъ и по отношенію къ объемамъ. Является вопросъ нѣтъ ли между вѣсами равныхъ объемовъ, или между объемами равныхъ вѣсовъ тѣсной связи. Оказывается, что есть. Для обнаруженія этой связи сравнимъ вѣса равныхъ объемовъ т.е. плотности. Эти плотности, взятыя по отношенію къ какой нибудь единицѣ представятъ удѣльные вѣса. Если отнесемъ удѣльные вѣса газообразныхъ элементовъ къ воздуху какъ обыкновенно дѣлаютъ, то соотношеній между ними не увидимъ, но если отнесемъ ихъ, что будетъ правильнѣе, къ какому нибудь химическому веществу, напр: къ водороду, къ которому отнесены также и атомные вѣса, то наткнемся на слѣдующій поразительный фактъ: полученныя числа, выражающія удѣльные вѣса, почти не разнятся отъ чиселъ выражающихъ атомные вѣса.

Удѣльные вѣса тѣлъ.	по отношенію къ водороду	къ воздуху.	Атомные вѣса
Н.	1	0,069	

O.	15,9	1,107	16
N	14	0,97	14
Cl	35,3.	2,44	35,5.

Этотъ замѣчательный результатъ наводитъ насъ на нѣкоторое предположеніе, именно: не занимаютъ ли атомы различныхъ элементовъ одинъ и тотъ же объемъ. Положимъ, что имѣемъ равные объемы различныхъ элементовъ: водорода, кислорода, азота и хлора. Вѣса ихъ относятся какъ 1:16:14:35,5. Если раздѣлимъ эти объемы пополамъ, то вѣса половинокъ этихъ объемовъ будутъ относиться также какъ вѣса цѣлыхъ объемовъ. Затѣмъ, если раздѣлимъ объемы на 4, 8, 16 и т. д. частей, то отношеніе вѣсовъ останется одно и тоже. Будемъ постепенно дѣлить объемы до тѣхъ поръ пока мы не будемъ въ состояніи дѣлить т. е пока не дойдемъ до объема содержащаго одинъ атомъ. Во все время дѣленія отношенія вѣсовъ будутъ оставаться одни и тѣже. Но частица O вѣсящая въ 16 разъ болѣе атома H есть атомъ кислорода: частица Cl вѣсящая въ ~~35~~ 35,5 раза болѣе атома H есть атомъ хлора и т. д. слѣдовательно если п'ая часть объема H есть атомъ H то п'ая часть такого же объема, хлора, азота и т. д. будетъ та-

ких их атомы, а это показывает, что во всех равных объемах содержалось по n атомов, т.е атомы всех элементов занимают равные объемы. Выражаясь так будет не совсем правильно потому что мы имеем дело с газообразными телами, в которых, как известно междуатомное пространство громадно, а следовательно правильнее будет формулировать наш результат так: равные объемы газообразных элементов, содержат в себе равное число атомов. Этот результат, к которому мы пришли известен под именем гипотезы Авогадро, гипотезы, потому что он принят к ней на основании ~~(пр)~~ соображений чисто теоретических. Со временем стало накопилось фактов, подтверждающих эту гипотезу, что она теперь чаще называется законом и имеет большое значение.

Приведем более строгое доказательство этой гипотезы. Выведем её из сопоставления весовых и объемных отношений газообразных тел. Возьмем образование хлороводорода.

$$H + Cl = HCl.$$

Если 1 атом H требуют для насыщения один

атомъ Cl то n атомовъ водорода потребуютъ для насыщенія n атомовъ хлора:

$$nH + nCl = nHCl$$

Съ другой стороны опытъ даетъ объемное уравненіе:

$$1vH + 1vCl = 2v\,HCl.$$

Если предположимъ что въ одномъ объемѣ H n атомовъ, то должны также предположить что въ равномъ объемѣ хлора тоже n атомовъ. Совершенно такимъ образомъ можно вывести и по отношенію къ болѣе сложнымъ тѣламъ. Возьмемъ образованіе воды.

$$2H + O = H_2O.$$

Если одинъ атомъ кислорода насыщаетъ ~~одинъ~~ два атома водорода, то для насыщенія n атомовъ кислорода потребуется $2n$ атомовъ водорода

$$2n\,H + O = n\,H_2O.$$

Опытомъ найдено объемное уравненіе воды:

$$2v\,H + 1v\,O = 2v\,H_2O.$$

Если—n атомовъ кислорода занимаютъ извѣстный объемъ, то $2n$ атомовъ водорода займутъ 2 такихъ же объема. Слѣдовательно равные объемы газообразныхъ элементовъ содержатъ въ себѣ равное число элементовъ.

Обратимся теперь ко вторым частям уравнений Въ нихъ обозначены сложныя тѣла. Если малѣйшая часть элемента есть атомъ, то малѣйшая часть сложнаго тѣла есть частица или молекула. Молекулой или частицей, называется малѣйшая часть сложнаго тѣла, которая способна существовать отдѣльно, сохраняя всѣ свойства сложнаго тѣла. Такъ молекула хлороводорода вѣситъ 1+35,5=36,5 единицъ атомнаго вѣса, воды 2.1+16=32 и т.п. Это понятіе объ молекулѣ весьма важно для химіи. Оно гораздо болѣе доступно пониманію, чѣмъ понятіе объ атомѣ. Молекула недѣлима. Но эта недѣлимость есть не та абсолютная недѣлимость атома. Молекулу какъ (напр.) особій ботаническій или зоологическій, раздѣлить можно, напр: молекулу воды можно разложить на водородъ и кислородъ, но если ее раздѣлить, то она свое индивидуальное состояніе прекращаетъ, она перестаетъ существовать какъ молекула, и мы получаемъ атомы.

Посмотримъ нѣтъ ли какой-нибудь связи между объемами молекулъ и атомовъ. Какъ мы уже раньше сказали - объемъ водорода содержащій n

атомовъ, требуетъ для своего насыщенія равный объемъ Cl, содержащій также n атомовъ. Каждый изъ n атомовъ H соединяясь съ однимъ атомомъ Cl даетъ частицу HCl; но такъ какъ у насъ n атомовъ водорода и n атомовъ хлора, то слѣдовательно получится n частицъ HCl, которые, какъ видно изъ объемной формулы образованія хлороводорода: $1v\,H + 1v\,Cl = 2v\,HCl$ занимаютъ объемъ вдвое больший объема n атомовъ водорода. Но такъ какъ всѣ атомы равны по объему, то слѣдовательно n полученныхъ частицъ HCl занимаютъ вдвое больший объемъ вообще какихъ угодно атомовъ, и одна частица занимаетъ объемъ вдвое больший объема атома. Тоже самое замѣчается и относительно образованія воды. Если возьмемъ 2 объема водорода, содержащихъ $2n$ атомовъ, то для ихъ насыщенія потребуется объемъ кислорода содержащій n атомовъ. Каждые 2 атома водорода соединяясь съ однимъ атомомъ кислорода образуютъ частицу воды, слѣдовательно такихъ частицъ будетъ n, которые, какъ видно изъ объемной формулы образованія воды: $2v\,H + 1v\,O = 2v\,H_2O$, занимаютъ объемъ равный объему взятаго водорода, т.е n частицъ занимаютъ такой же, объемъ какой занимаютъ $2n$ ато-

лов и следовательно каждая частица занимает объем вдвое больший объема атома.

Из вышесказанного можно сделать важный вывод, основанный на свойстве объемов всевозможных частиц. Если возьмем удельные веса тел и отнесем их к водороду, то получим следующие числа

C - 12
O - 16.
N - 14.
Cl - 35,5

Объемы сложных тел будут заключать частицу и вместе - частица H_2O - 18, частица HCl - 36,5; частица NH_3 - 17 и т.д. Но если нужно отнести их плотности к водороду, то нужно эти числа разделить на два, потому что плотностью называется отношение весов равных объемов, а объем частицы вдвое больше объема атома водорода. Следовательно плотности будут по отношению к водороду

H_2O - 9
HCl - 18,25
NH_3 - 8,5

Этот результат можно обобщить в виде формулы. Если через M обозначить объем мо-

лекулы, через D плотность по отношению к водороду, то результат выразится так:

$$M = 2D \quad \text{или} \quad D = \frac{M}{2}$$

Эта формула была установлена Жераром и потому носит название формулы Жерара. Она имеет громадное значение в химии, потому что она связывает неуловимую величину – частицу или молекулу с величиной, которую можно определить – плотностью. С помощью ея можно определять истинный частичный вес, знание которого иногда бывает очень важно. Например: при анализе азотноватой окиси неизвестно какую формулу взяр NO_2 или N_2O_4 или N_3O_6. Отношение весовых входящих элементов во всех этих формулах одно и то же именно 7:16. Знание частичного веса здесь облегчает выбор формулы и объясняет изменение цвета азотноватой окиси с температурой. Азотноватая окись есть вещество газообразное. При температуре 26° она желто-красного цвета, при повышении температуры цвет темнеет и при 100° делается совершенно бурым, при понижении же температуры получается просветление цвета

и при температуре ниже 0° азотноватая кислота делается совершенно бесцветной. При помощи формулы Жерара можно найти объяснение изменению цвета и установить формулы. Опытом найдено, что при температуре выше 100° плотность 23, и следовательно формула – NO_2, а для азотноватой кислоты при температуре 28° – формула N_2O_4, потому что наблюдается плотность – 46.

Если бы было верно наше деление тел на простые или элементы и сложные, то существовала бы какое-нибудь резкое различие между ними. Это различие естественно должно было бы сказаться в количестве химического сродства: именно, тела простые, атомы которых существуют отдельно ничем не связанные, должны обладать большим химическим сродством, чем тела сложные, часть энергии которых затрачивается на удержание атомов в частице; но между тем (разницы в количестве химического сродства не наблюдается. N (азот), соединений которого с другими телами очень много известно, крайне индифферентен и ни с чем прямо не соединяется, между тем как (многие) сложные тела, напри-

мыръ: NH_3 и HCl очень энергично соединяются другъ съ другомъ и со множествомъ тѣлъ. Въ виду всего этого у насъ является сомнѣніе въ существованіи разницы между тѣлами простыми и сложными, а слѣдовательно и въ правильности дѣленія тѣлъ на газовыя. Чтобы разрѣшить это сомнѣніе приведемъ одно доказательство закона Авогадро - доказательство чисто математическое, исходнымъ пунктомъ котораго служитъ законъ Клаузіуса относительно эффузіи газовъ, законъ - выведенный на основаніи изслѣдованій Грегема и Бунзена. Эффузіей газовъ называется прохожденіе ихъ черезъ малое отверстіе. Разные газы, взятые при одинаковыхъ условіяхъ, т.е. при одномъ и томъ же давленіи и при одной температурѣ, проходятъ черезъ малое отверстіе не съ одинаковой скоростью. Было наблюдено, что скорости эффузій газовъ обратно пропорціональны квадратамъ ихъ плотностей, т.е если обозначимъ скорости черезъ c и c', и плотности черезъ d и d', результатъ наблюденія напишется такъ: $c:c' = \sqrt{d'}:\sqrt{d}$. Если возмемъ два газа въ равныхъ объемахъ то плотности d и d' можно замѣнить вѣсами P и P' и слѣдовательно формула будетъ: $c:c' = \sqrt{p'}:\sqrt{p}$.

Надо замѣтить, что по кинетической теоріи газовъ, газы состоятъ изъ малѣйшихъ частицъ, которыя, находящаяся въ постоянномъ прямолинейномъ движеніи. Скорости движенія отдѣльныхъ частичекъ одного и того же газа могутъ быть не одинаковы между собой, но средняя скорость движенія частицы, представляющая среднее ариѳметическое скоростей всѣхъ частицъ есть для каждаго газа величина постоянная. Чѣмъ болѣе средняя скорость поступательнаго движенія v и v_1 двухъ какихъ-нибудь газовъ, тѣмъ болѣе и скорости истеченія этихъ газовъ черезъ малыя отверстія. На основаніи этого мы вправѣ написать: $c:c' = v:v_1$. Замѣнивъ въ формулѣ $c:c' = \sqrt{F'}:\sqrt{F}$ скорости эффузій черезъ средніе скорости, получимъ: $v:v_1 = \sqrt{F'}:\sqrt{F}$. Далѣе предположимъ, что объемъ перваго газа содержитъ n частицъ и вѣсъ каждой частицы p, а второго n' частицъ и вѣсъ каждой p'. Вѣсъ объема перваго газа можно написать $F = np$, а втораго $F' = n'p'$. Подставляя вмѣсто F и F' ихъ величины въ формулу $v:v_1 = \sqrt{F'}:\sqrt{F}$, получаемъ: $v:v_1 = \sqrt{np'}:\sqrt{np}$. Требуется доказать, что $n = n'$. Для этого приведемъ слѣдующее разсужденіе. Живая сила двухъ газовъ, взя-

тысъ при одинаковыхъ условіяхъ, т.е при одномъ и томъ же давленіи и при одной температурѣ, должна быть одна и таже, потому что, если смѣшать два газа, измѣненіе температуры и давленія не наблюдается. Если бы живая сила одного газа не была бы равна живой силѣ другого газа, то измѣнилось бы движеніе частицъ при смѣшеніи двухъ газовъ, потому что живая сила есть произведеніе изъ массы на квадратъ скорости, а слѣдовательно давленіе и температура, потому что они находятся въ зависимости отъ движенія частицъ газовъ. Такъ какъ живыя силы газовъ равны, то, обозначивъ массы газовъ черезъ m и m', мы вправѣ написать. $\frac{mv^2}{2} = \frac{m'v_1^2}{2}$ или, представивъ въ видѣ пропорціи, имѣемъ: $v^2 : v_1^2 = m' : m$. Какія бы ни были массы, они всегда пропорціональны весамъ. $m' : m = p' : p$ или $v^2 : v_1^2 = p' : p$. Соединяя это выраженіе съ формулой $v : v_1 = \sqrt{np'} : \sqrt{np}$ имѣемъ $\sqrt{p'} : \sqrt{p} = \sqrt{n'p'} : \sqrt{np}$ или, возвѣдя обѣ части въ квадратъ, имѣемъ: $\frac{p'}{p} = \frac{n'p'}{np}$. Раздѣливъ обѣ части на $\frac{p'}{p}$, получимъ $1 = \frac{n'}{n}$ или $n = n'$. Что и требовалось доказать. Слѣдовательно, въ равныхъ объемахъ газообраз-

ныхъ тѣлъ, какихъ бы то ни было, простыхъ или сложныхъ, заключается равное число частицъ. Такъ какъ, съ одной стороны, въ равныхъ объемахъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ – одинаковое число матеріальныхъ частичекъ, а, съ другой стороны частица сложнаго тѣла въ двое болѣе атома-частицы простого тѣла, то, чтобы примирить эти два факта, мы должны принять, что матеріальная частичка простого тѣла состоитъ не изъ одного атома, а изъ двухъ, т.е матеріальная частица водорода не H, а H_2, кислорода не O, а O_2 и т.д. Отсюда ясно почему простыя тѣла не обладаютъ большимъ химическимъ сродствомъ чѣмъ сложныя. Простыя тѣла входятъ въ соединеніе не въ видѣ матеріальныхъ частичекъ, а въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ. Слѣдовательно, чтобы могло произойти химическое соединеніе, часть энергіи должна потратиться на нарушеніе равновѣсія между атомами, составляющими матеріальную частицу. Эта потеря энергіи и объясняетъ намъ отсутствіе разницы въ количествѣ химическаго сродства между простыми тѣлами или элементами и сложными. И такъ атомъ есть малѣйшая часть элемента мо-

ущая существовать въ соединеніи, а матеріальная частица-молекула могущая существовать въ свободномъ состояніи. Что бы материальная частица состояла изъ двухъ атомовъ, не есть непремѣнное условіе. Она можетъ состоять изъ одного и болѣе атомовъ; напримѣръ частица кислорода обыкновенно состоитъ изъ двухъ атомовъ, но есть одно соединеніе его, именно озонъ, которое состоитъ изъ трехъ атомовъ. Достовѣрно также извѣстно, что матеріальная частица нѣкоторыхъ легко летучихъ металловъ состоитъ изъ одного атома. Къ такимъ легко летучимъ металламъ принадлежитъ Hg - ртуть, атомный вѣсъ которой 200. Плотность ея паровъ указываетъ на то что частица ея состоитъ изъ одного атома. Общее правило то, что частица всякаго элемента состоитъ изъ двухъ атомовъ, не смотря на указанныя выше отступленія. Основываясь на томъ, что это правило общее, мы легко можемъ по формулѣ Жерара вычислить вѣсъ атома. Предъявляемъ плотность въ газообразномъ состояніи, удваиваемъ её и получаемъ вѣсъ частицы. А чтобы узнать вѣсъ атома, мы дѣлимъ частичный

вычь на числа атомовъ въ частицѣ, т. е, по общему правилу, на 2. Опредѣленіе частичнаго и атомнаго вѣса есть самая важная задача въ химіи, потому что (разныя) свойства элементовъ зависятъ отъ ихъ атомнаго вѣса. Для опредѣленія атомнаго вѣса тѣлъ твердыхъ, которыхъ нельзя заполучить въ газообразномъ состояніи употребляется методъ основанный на законѣ о теплоемкости или законѣ Дюлонга и Пти. Различныя тѣла требуютъ неодинаковое количество теплоты для того, чтобы ихъ нагрѣть на одно и тоже число градусовъ. Напр. Если мы прилѣемъ къ 1 klgr воды при 0°C 1 klgr H_2O при 100°C, то получимъ смѣсь, температура которой будетъ 50°C. Но если къ 1 klgr H_2O при 0°C прилѣемъ 1 klgr ртути при 100° то температура смѣси будетъ 3,2°. Слѣдовательно ртуть охладившись на 96,8° нагрѣла воду (только) на 3,2°. Изъ этого слѣдуетъ, что количество тепла заключавшееся въ 1 klgr H_2O при 100° относящаяся къ количеству тепла въ 1 klgr ртути при 100° какъ 50 : 3,2 т.е вода заключаетъ въ себѣ въ 15,5 разъ болѣе тепла чѣмъ ртуть и наоборотъ. Это различное содержаніе тепла въ тѣлахъ, называется теплоемкостью. Изъ всѣхъ тѣлъ наиб[ольшею] большею теплоемкостью обладаетъ вода. Поэтому теплоемкость ея принимаютъ

за единицу сравнения. Сличая найденныя такимъ образомъ теплоемкости элементовъ съ ихъ атомными вѣсами мы тотчасъ находимъ, что онѣ обратно пропорціональны атомнымъ вѣсамъ. Если обозначимъ черезъ a и b элементы, черезъ c_a и c_b ихъ теплоемкости и черезъ P_a и P_b ихъ атомные вѣса, то получимъ слѣдующее соотношеніе. $c_a : c_b = P_b : P_a$ или $c_a . P_a = c_b . P_b$. Но такъ какъ подъ a и b мы вправѣ подразумѣвать всякіе элементы, то можемъ написать. $c_a . P_a = c_b . P_b = \text{const.}$ т.е произведеніе изъ теплоемкости на атомный вѣсъ есть величина постоянная для всѣхъ элементовъ. Эта величина для жидкихъ и твердыхъ тѣлъ одна, потому что опредѣляется относительно воды теплоемкостей, а для газовъ другая, потому что теплоемкость ихъ опредѣляется относительно воздуха. Число это для большинства жидкихъ и твердыхъ тѣлъ колеблется около 6,4. Для газовъ же это число постоянно именно 2,4. Наибольшее отступленіе отъ закона Дюлонга и Пти; произведеніе изъ теплоемкости на атомный вѣсъ есть величина постоянная,—

Дюлонга или тела, частицы которых заведомо состоят из большого числа элементов, и жидкости. Коэффициент расширения жидкостей не один и тот же как у газов, а сильно колеблется. Это колебание коэффициента расширения и объясняет нам причину отступлений жидкостей от закона Дюлонга и Пти. Если мы нагреваем тело, то часть теплоты идет на повышение температуры, часть на увеличение живой силы частиц, и наконец часть идет на расширение. Потерю теплоты идущей на расширение, мы устранить можем не давая телу расширяться, но увеличения живой силы мы устранить не можем, между тем как колебание коэффициента расширения, зависит от колебания количеств теплоты идущей на увеличение живой силы, а следовательно и колебание чисел выражающих теплоемкость. Въ виду отступлений жидкостей от закона Дюлонга и Пти, метод определения атомных весов, основанный на этом законе

употребляется только по отношению къ твердымъ тѣламъ, преимущественно металламъ.

Укажемъ наконецъ еще на одинъ способъ для опредѣленія атомнаго вѣса. Именно на методъ, получившій необыкновенно громадное примѣненіе, методъ Рауля, или криоскопическій. Этотъ методъ основанъ на слѣдующемъ: точки замерзанія различныхъ растворовъ и для чистыхъ жидкостей. Причемъ оказывается, что пониженіе точки замерзанія раствора находится въ зависимости отъ частичнаго вѣса растворимаго вещества. Если на 100 частицъ растворителя приходится одна частица растворимаго, то точка замерзанія раствора понижается на 0,6°. Слѣдовательно узнавъ на сколько понизилась точка замерзанія раствора, можно опредѣлить частицу. Растворителемъ обыкновенно служитъ бензолъ, такъ какъ онъ растворяетъ больше всего веществъ.

Теперь оставимъ общую часть и перейдемъ къ частному описанію элементовъ. Законы и обобщенія которыя мы вывели въ общей части, на столько общи весьма

элементами, что для вывода их знакомство с элементами не было необходимо. Но есть другія законности, которыя можно только вывести, изучивъ элементы каждый въ отдѣльности. Приступая къ изученію частныхъ свойствъ элементовъ, надо установить порядокъ въ изученіи ихъ. Для облегченія памяти всѣ элементы дѣлятъ на группы, причемъ къ каждой группѣ принадлежатъ элементы имѣющіе сходныя свойства. Существуетъ одно дѣленіе элементовъ, которое ведется издавна. дѣленіе на металлы и металлоиды. Къ металламъ относятъ элементы 1) обладающіе характернымъ металлическимъ блескомъ. 2) ковкіе 3) хорошо проводящіе тепло и электричество. Всѣ же элементы, не обладающіе хотъ однимъ изъ этихъ свойствъ, относятъ къ металлоидамъ. Что дѣленіе на металлы и металлоиды съ перваго взгляда можетъ показаться неосновательнымъ, основаннымъ только на разницѣ внѣшнихъ свойствъ, но они оправдываются и на основаніи хими-

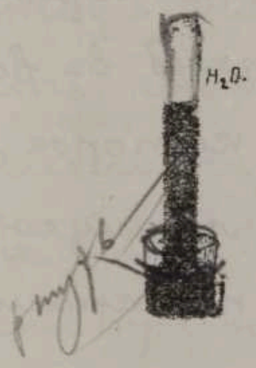
ними свойствъ. Соединенія элементовъ одной группы очень не прочны и при томъ немногочисленны, соединенія же элементовъ разныхъ группъ очень прочны и при томъ многочисленны. Дѣленіе элементовъ на металлы и металлоиды оправдывается еще отношеніемъ ихъ къ электролизу. При электролизѣ бинарныхъ соединеній металловъ съ металлоидами послѣдніе выдѣляются всегда на электроположительномъ полюсѣ, а металлы на электроотрицательномъ. Поэтому металлы обладаютъ болѣе основнымъ электроположительнымъ характеромъ, а металлоиды кислотнымъ электроотрицательнымъ. Назовемъ, какъ и всѣ, изученіе элементовъ съ металлоидовъ, именно съ двухъ элементовъ самыхъ типичныхъ изъ всѣхъ: водорода и кислорода.

Металлоиды.

Водородъ.

Химическій знакъ H. атом. вѣсъ — 1. Водородъ въ свободномъ состояніи на земной поверхности встрѣчается только въ исключительныхъ случаяхъ, такъ какъ онъ съ кислородомъ воздуха легко соединяется. Его иногда только въ свободномъ состояніи можно встрѣтить въ вулканическихъ газахъ. и то въ небольшомъ количествѣ; въ фотосферѣ же солнца и другихъ небесныхъ свѣтилъ находится въ громадномъ количествѣ. На земной поверхности H встрѣчается въ громадномъ количествѣ въ соединеніяхъ. Самое распространенное изъ всѣхъ H соединеній есть соединеніе его съ кислородомъ именно вода. Водородъ обыкновенно добываютъ изъ воды. ~~Для~~ Чтобы получить H изъ H_2O удаляютъ O, пользуясь болѣе сильнымъ

сродствомъ O къ другимъ элементамъ чѣмъ водорода. Кислородъ обладаетъ особенно сильнымъ сродствомъ къ металламъ такъ какъ онъ представитель сильнаго металлоида. Энергичнее всего O соединяется съ металломъ натріемъ, встрѣчающимся въ поваренной соли. Натрій столь энергично соединяется съ кислородомъ, что его принуждены сохранять не подъ водою, а подъ веществомъ не содержащимъ кислорода – подъ нефтью. Опытъ разложенія воды натріемъ производится слѣдующимъ образомъ. Берутъ эвдіометръ (черт 7), наполненный ртутью. Опрокидываютъ его въ чашку со ртутью; вводятъ воду и затѣмъ натрій (Na). H_2O и Na., какъ тѣла болѣе легкія чѣмъ ртуть, всплываютъ поверхъ ртути. Для того, чтобы Na не растворился во ртути, прежде чѣмъ достигнетъ воды, такъ какъ онъ, какъ и вообще металлы, легко растворяется во ртути, предварительно его обертываютъ бумажкой. Ртуть черезъ бумажку не подѣйствуетъ на натрій, а вода, смочивъ бумажку, подѣйствуетъ



Черт. 7.

ень. Натрій, отнимая у воды кислородъ, не ~~вполнѣ разлагаетъ ее~~ увеличиваетъ весъ водорода. Онъ выдѣляетъ только одинъ атомъ H, а съ другимъ атомомъ H и съ O, образуетъ гидратъ окиси натрія. Реакцію разложенія воды натріемъ, слѣдовательно, можно было бы написать такъ: $H_2O + Na = H + NaOH$. Но такое уравненіе неправильно, потому что частица H состоитъ изъ двухъ атомовъ, а не изъ одного. Поэтому ~~если~~ чтобы правильно изобразить реакцію мы должны написать: $2H_2O + 2Na = H_2 + 2NaOH$. Что реакція происходитъ именно такъ, какъ мы ее изобразили а не иначе, мы можемъ обнаружить по продуктамъ получаемымъ. Водородъ мы обнаружимъ горѣніемъ, гидратъ же окиси натрія растворяя въ водѣ образуетъ ѣдкій натръ, – основаніе, которое, какъ извѣстно окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. Поэтому по окрашиванію лакмусовой бумажки мы можемъ обнаружить, что мы получили ѣдкій натръ. Водородъ обыкновенно не добываютъ съ помощью Na, вслѣдствіе его дороговизны послѣдняго. Можно было бы употре-

бляхъ вмѣсто натрія, калія, но онъ не дешевле ~~ихъ~~. Употребляютъ поэтому болѣе дешевые металлы Цинкъ Zn и Fe (Желѣзо). Эти металлы въ обыкновенномъ состояніи не разлагаютъ воду, но если взять ихъ въ мелко ~~мелкомъ~~ раздробленномъ видѣ, то они получаютъ способность разлагать воду, ~~хотя~~ но реакція разложенія воды пойдетъ очень медленно. Чтобы реакція шла болѣе энергично, добавляютъ къ водѣ ~~больше~~ немного кислоты. Реакція въ этомъ случаѣ происходитъ слѣдующимъ образомъ: Сначала $Zn + 2H_2O = ZnO_2H_2 + H_2$ т. е цинкъ, дѣйствуя на воду, вытѣсняетъ водородъ и образуетъ гидратъ окиси цинка. Затѣмъ сѣрная кислота H_2SO_4 или хлороводородъ HCl, дѣйствуя на ZnO_2H_2, образуютъ воду и $ZnCl_2$ или $ZnSO_4$, смотря по тому, какая кислота взята:

$$ZnO_2H_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O.$$

$$H_2SO_4 + ZnO_2H_2 = ZnSO_4 + 2H_2O.$$

Въ виду того, что вода только временно бываетъ, реакцію обыкновенно изображаютъ такъ:

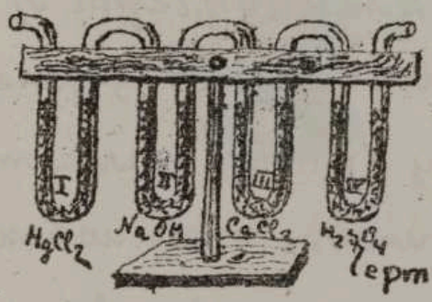
$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Что вода при добывании водорода, сначала разлагается Zn, а потомъ образуется опять отъ дѣйствія кислоты, и что Zn не вытѣсняетъ изъ кислоты водородъ, становясь на его мѣсто, видно изъ слѣдующаго: если облить Zn крѣпкой H_2SO_4 или HCl, то водородъ не будетъ выдѣляться, если же добавить хотя немного воды то произойдетъ выдѣленіе водорода. Кислота усиливаетъ выдѣленіе водорода. Zn-омъ., потому что она прибавляетъ свою энергію къ энергіи Zn-а, для того, чтобы Zn образовалъ ZnO_2H_2 къ которому она обладаетъ большимъ сродствомъ.

Водородъ, который получается разными способами чистъ не бываетъ, потому что продажные матеріалы содержатъ примѣси разныя. Сѣрная кислота и Zn продажные содержатъ всегда въ себѣ Мышьяк-ъ, который съ водородомъ даетъ мышьяковистый водородъ. Если даже взять совершенно чистый матеріалъ, то все таки чистаго водорода не получимъ, потому что реакція выдѣленія водорода идетъ нѣкоторымъ образомъ, что иногда сѣрная кислота разлага-

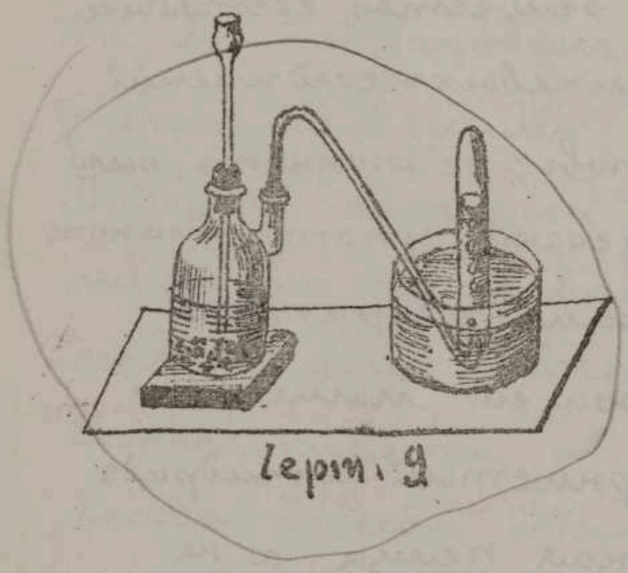
ется, причем получается газообразное вещество сернистый ангидрид, а также иногда и сероводород. К водороду примешиваются почти всегда еще пары серной кислоты или хлороводорода и воды. Чтобы удалить всю эти посторонния примеси и получить чистый H, его обыкновенно пропускают через ряд U-образных трубок, соединенных между собою. В I трубку (черт. 8) находятся кусочки пемзы (пемза - минеральное вещество, состоящее из кремневых соединений силикатов; ее толкут, пылеотмучивают, а мелкие кусочки употребляют в дело), смоченная раствором хлористой ртути - сулемы, поглощающей мышьяковистый водород As_2H и сернистый ангидрид SO_4. Употребляется смоченная пемза, а не просто раствор для того, чтобы поверхность соприкосновения газов с жидкостью была больше. Во II-ую трубку находится пемза смоченная раствором едкого кали (KOH) или натра NaOH - сильными основаниями удержи-



черт 8

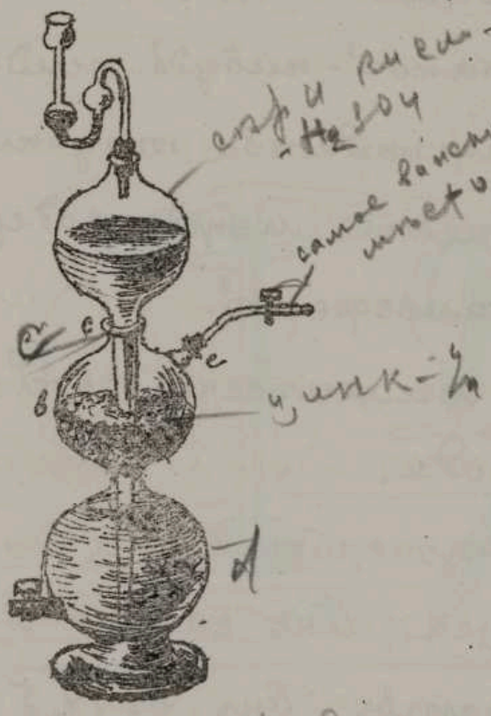
вающими все кислотные. Двѣ послѣднія трубки III^я и IV^я служатъ для поглощенія паровъ воды. III^я наполнена хлористымъ кальціемъ $CaCl_2$, а 4^я пемзой пропитанной крѣпкой сѣрной кислотой H_2SO_4.

Снарядовъ употребляемыхъ при добываніи водорода много, но мы изъ нихъ опишемъ только главнѣйшіе. Простѣйшій приборъ слѣдующій: берутъ двугорлую стклянку (черт 9) кладутъ нѣсколько зерненаго цинка (чтобы получить зерненый цинкъ, обыкновенный цинкъ, расплавливаютъ сначала, а потомъ выливаютъ съ довольно значительной высоты въ сосудъ съ водою; цинкъ при этомъ получается въ видѣ мелкихъ зеренъ) и наливаютъ черезъ трубку сѣрной кислоты, разведенной приблизительно тремя объемами воды. Выдѣляющійся черезъ газоотводную трубку водородъ, собираютъ. Въ этомъ приборѣ выдѣленіе газа идетъ безпрерывно до истощенія дѣйствующихъ началъ



Черт. 9

Во многихъ случаяхъ однако желательно управлять выдѣленіемъ газа по произволу. Для этого служитъ приборъ Киппа (черт 10) онъ состоитъ изъ двухъ соединенныхъ между собою шаровъ d и в., въ верхнее отверстіе с которыхъ плотно вставляется шаръ оттянутый въ коническую трубку и служащій воронкою. Въ средній шаръ кладутъ цинкъ, а въ верхній наливаютъ сѣрной кислоты. Когда отворимъ кранъ газоотводной трубки е воздухъ станетъ выходить, а жидкость изъ верхняго шара волѣтся въ шаръ d и, наполнивъ его, поднимется въ шаръ в. и станетъ дѣйствовать на цинкъ. Закрывая кранъ, мы заставляемъ газъ вытѣснять сѣрную кислоту изъ шара в, черезъ что прекращается и выдѣленіе газа. Иногда къ верхнему шару снаряда прикрѣпляется изогнутая съ расширеніями трубка, называемая предохранительною, назначеніе которой не пропускать на воздухъ



Черт. 10. пр. Киппа

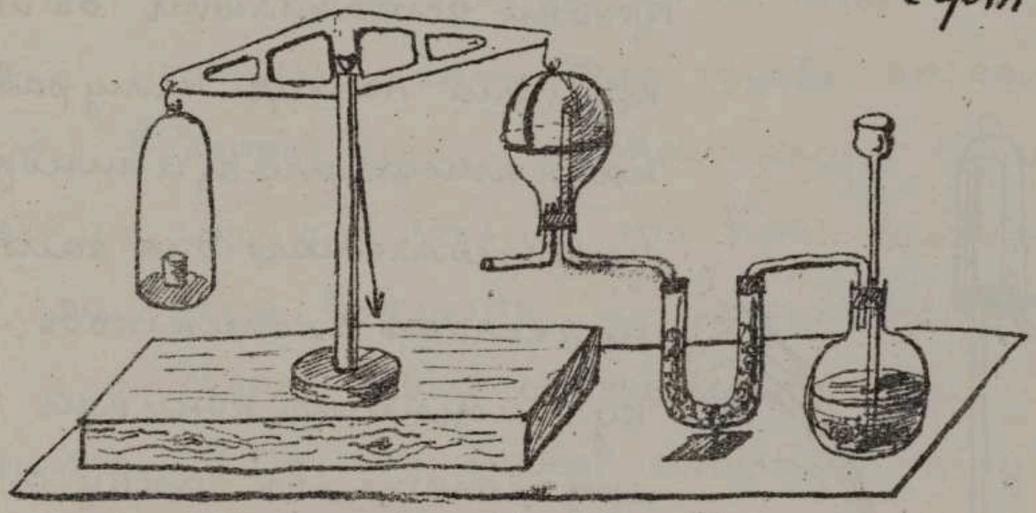
газовъ, получающихся въ приборѣ, такъ какъ случается, что газы бываютъ съ непріятнымъ запахомъ, а иногда и положительно ядовитые. Если впустить въ трубку какой-нибудь жидкости, то слой ея вслѣдствіе устройства трубки совершенно прекратитъ сообщеніе между содержимымъ прибора и внѣшней атмосферой.

Физическія и химическія свойства водорода.

Водородъ представляетъ собою безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса. Онъ самый легкій изъ всѣхъ газовъ и веществъ. Онъ въ 14,5 раза легче воздуха. Вслѣдствіе столь большой его легкости водородъ употребляютъ для наполненія воздушныхъ шаровъ, такъ какъ, чѣмъ шаръ легче, тѣмъ грузоподъемная сила его больше. Что водородъ легче воздуха, можно доказать слѣдующимъ образомъ. На одинъ конецъ коромысла тонкихъ вѣсовъ (черт. 11) прикрѣпляется опрокинутая колба съ воздухомъ, затянутая пробкой, сквозь которую проходятъ двѣ трубки; одна изъ нихъ выходитъ прямо на воздухъ, а черезъ вторую можетъ входить осушенный водо-

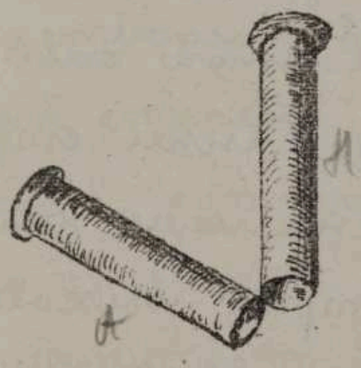
редъ. Эта колба съ трубками уравновѣшивается соотвѣтствующимъ грузомъ. Если наполнимъ колбу во-

Черт. 11



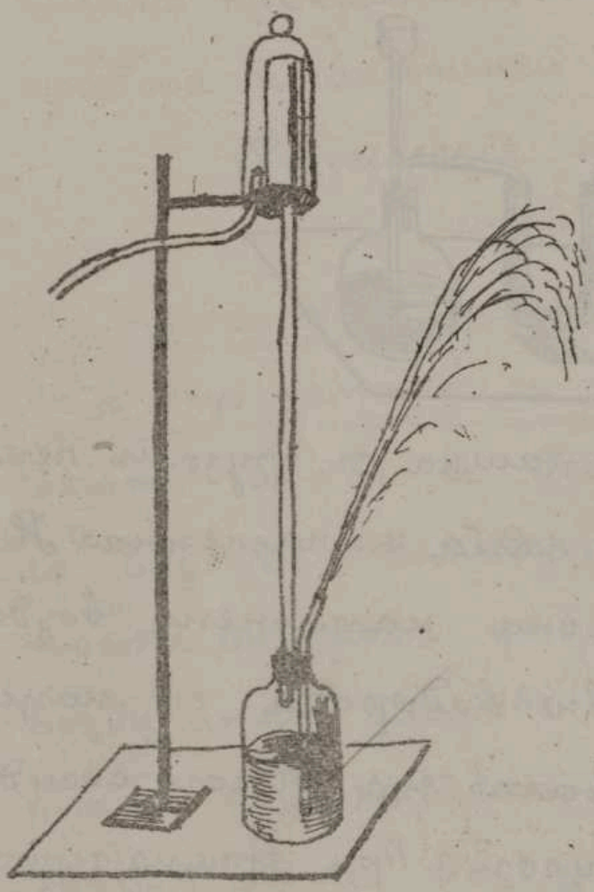
дородомъ, то окажется, что чашка съ грузомъ перетянетъ и, слѣдовательно, что колба наполненная H вѣситъ меньше, чѣмъ когда она наполнена воздухомъ. Пользуясь легкостью водорода, его можно переливать изъ одного сосуда въ другой. При этомъ (черт 12) сосудъ A, изъ котораго переливаютъ, нужно держать подъ сосудомъ, въ который хотятъ перелить H.

Черт. №2



Замѣчательно также свойство водорода, вслѣдствіе его

незначительнаго вѣса, легко диффундировать, т.е. проходить черезъ малыя отверстія. Весьма наглядно диффузія водорода проявляется при слѣдующемъ опытѣ. (черт 13). Стеклянную трубку помощью пробки вставляютъ въ открытый конецъ неглазированнаго глинянаго цилиндра, употребляемаго для гальваническихъ элементовъ. Трубку нижнимъ концомъ погружаютъ въ банку съ водою. Если пористый цилиндръ покрытъ колоколомъ съ водородомъ, водородъ станетъ входить въ цилиндръ скорѣе, чѣмъ воздухъ выходитъ оттуда и увеличившееся вслѣдствіе этого давленіе въ цилиндрѣ, выброситъ изъ банки струю воды фонтаномъ. Если же отнимемъ колоколъ, то водородъ станетъ быстрѣе выходить изъ цилиндра, чѣмъ воздухъ туда входитъ.



Черт. №13.

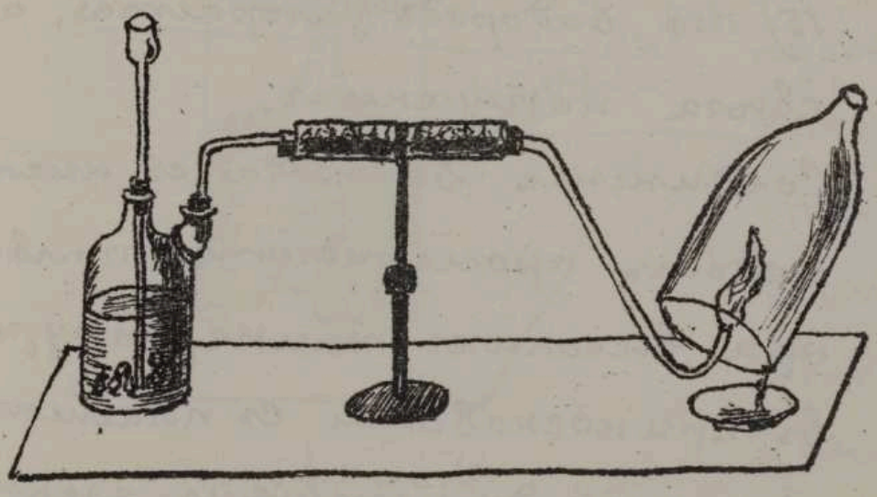
Давление внутри цилиндра вследствие этого уменьшится и жидкость войдет в трубку. Водород обладает еще одним свойством, состоящим в связи с его способностью диффундировать. Известно, что металлы вообще непроницаемы для газов, но если пропускать водород через раскаленную трубку, сделанную из платины, то при выходе мы не получим всего водорода, который впустили; часть его пройдет сквозь стенки трубки и сейчас же сгорит. Водород сквозь стенки трубки проходит не просто механически, а химически. Доказано, что часть водорода, пропускаемого через трубку, поглощается, как бы растворяется металлом, при чем это растворение начинается внутри трубки, проходит по всей ея толщине и достигает наружной поверхности. Этим свойством растворять водород обладают в значительной степени платина и ея спутники: палладий, осмий, рутений и иридий. Из этих металлов по опытам Грэма (Graham) палладий может сгустить до 900 своих объемов водорода. Это сгущение совершается только при весьма высокой

температуры: именно палладиеву проволоку раскаливают гальваническим током въ атмосферѣ водорода. При этомъ проволока увеличивается въ объемѣ, измѣняетъ свою плотность и нѣкоторыя другія свойства; однимъ словомъ она преобразуется въ тѣло отличное отъ палладія - въ такъ называемый водородистый палладій. Водородъ заключающійся въ этомъ соединеніи, которое скорѣе было бы назвать растворомъ или сплавомъ, носитъ названіе окклюзированнаго водорода. Такое состояніе окклюзіи водорода объясняетъ нахожденіе водорода въ аэролитахъ - космическихъ кускахъ падающихъ на землю. Если нагрѣть аэролитъ, то вмѣстѣ съ другими газами выдѣлится и водородъ, между тѣмъ какъ при измельченіи аэролита, водородъ не получается и водородныя соединенія въ аэролитахъ не встрѣчаются. Нахожденіе водорода въ аэролитахъ въ связи со спектральнымъ анализомъ показали, что нѣкоторыя небесныя тѣла, по крайней мѣрѣ, свѣтящіяся своимъ свѣтомъ, окружены атмосферой водорода.

Водородъ долгое время считался не сгущаемымъ газомъ, и только въ послѣднее время, когда уже

были сгущены всѣ другіе газы, его удалось сгустить. Водородъ и кислородъ суть представители двухъ разныхъ группъ элементовъ: Кислородъ – представитель сильно металлоида, а водородъ – представитель группы металловъ. Онъ въ очень многихъ своихъ свойствахъ сходенъ съ металлами.

Водородъ горитъ на воздухѣ соединяясь съ кислородомъ почти безцвѣтнымъ, едва, едва только окрашеннымъ въ желтый цвѣтъ пламенемъ, образуя при этомъ воду. Въ томъ, что, водородъ сгорая, образуетъ воду легко убѣдиться. Для этого, надъ зажженнымъ водородомъ, выходящимъ изъ тонкой трубки, держать стеклянный колоколъ (черт. 14). Внутреннія стѣнки сосуда вскорѣ начинаютъ покрываться мелкими каплями, которыя, собираясь мало по малу

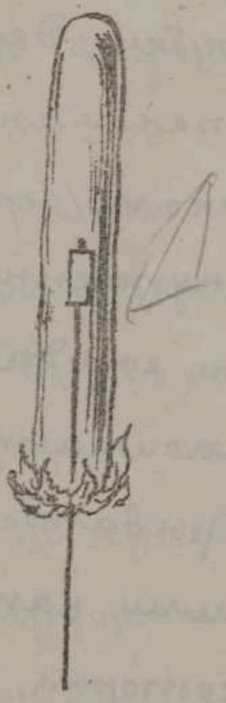


Черт. №14

въ болѣе крупныя капли, стекающія по стѣнкамъ. Если собрать эти капли, то окажется что это чистая вода. При зажиганіи водорода надо соблюдать слѣдующую предосторожность: не слѣдуетъ зажигать водородъ, выходящій изъ прибора до тѣхъ поръ, пока не будетъ достовѣрно извѣстно, что весь воздухъ изъ прибора вышелъ, потому что смѣсь воздуха и водорода, называемая гремучимъ газомъ, будучи зажжена сильно взрываетъ.

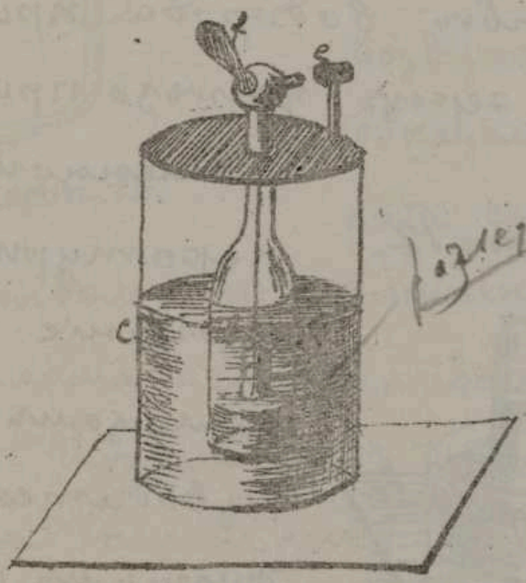
Водородъ будучи самъ горючимъ, не способенъ поддерживать горѣніе. Если зажженную свѣчу ввести въ цилиндръ опрокинутый, наполненный водородомъ (черт 15) то водородъ загорается, а свѣча потухнетъ.

черт. №15



Соединеніе водорода съ кислородомъ происходитъ только при высокихъ температурахъ, въ прикосновеніи съ пламенемъ или подъ дѣйствіемъ электрической искры. При обыкновенной же темпе-

ратуре такое соединение происходит подъ вліяніемъ губчатой платины, особенная весьма пористаго вида металлической платины, получаемаго накаливаніемъ нашатырной соли этого металла. Если направить струю водорода на губчатую платину (свѣже прокаленную) то водородъ немедленно загорается. Это обусловливается способностію губчатой платины сгущать въ себѣ водородъ и кислородъ, а въ сгущенномъ состояніи многіе газы обладаютъ гораздо большимъ сродствомъ. На этомъ явленіи основано устройство, такъ называемаго водороднаго огнива (черт 16). Внѣшній стеклянный цилиндръ с наполненъ разведенной сѣрной кислотой. Внутренній колоколообразный сосудъ в, открытый снизу, сообщается краномъ е съ воздухомъ; въ немъ на проволокѣ виситъ кусокъ цинка. Если открыть кранъ, то кислота изъ внѣшняго сосуда войдетъ во внутренній и при-

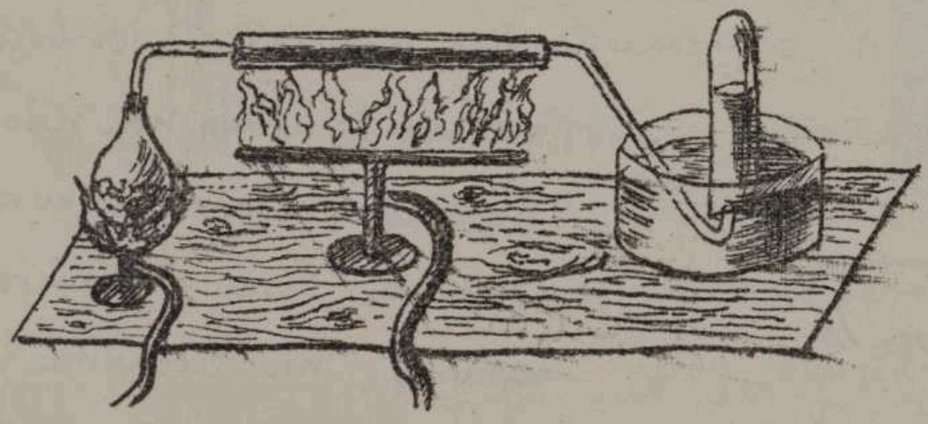


Черт. 16.

дить въ соприкосновеніе съ цинкомъ. Тогда выдѣляется водородъ, который черезъ кранъ направляется на поддержку ρ съ губчатой платиной и загорается. Если затѣмъ закрыть кранъ, то газъ выпуститъ жидкость изъ в, цинкъ выйдетъ изъ прикосновенія съ кислотою и выдѣленіе водорода прекращается. Недостатокъ этого снаряда состоитъ въ томъ, что платину надо часто прокаливать, потому что она скоро теряетъ способность сгущать газы.

Существуетъ одинъ способъ добыванія водорода, имѣвшій раньше очень большое примѣненіе въ техникѣ, а теперь оставленный. Онъ основанъ на свойствѣ водорода проходить черезъ металлы, именно черезъ желѣзо при высокой температурѣ. Разложеніе воды желѣзомъ производится слѣдующимъ образомъ. Берутъ (черт 17) желѣзную трубку, наполненную

Черт 17.



железными опилками и накаливают её до красна. Через трубку пропускают водяной пар. Кислород воды соединяется с железом, образуя окись, а водород выделяется в свободном состоянии.

Если надвинуть на водородное пламя стеклянную открытую с обоих концов трубку (черт 18.), то в ней образуется сильная тяга, вследствие чего пламя удлиняется и как бы стремится оторваться от горелки, в чем и успевает до некоторой степени. Тогда часть водорода, находящаяся между пламенем и горелкой, успевает смешаться с воздухом и образовавшийся таким образом гремучий газ (смесь водорода с кислородом) загорается со взрывом от пламени, находящегося над ним и пламя перескакивает вновь к отверстию горелки. Целый ряд таких последовательных, весьма энергичных, быстро следующих один за другим взрывов, производит один сплошной звук, высота и тембр которого зависят от диаметра и длины внешней трубки. Получаю-



Черт. 18.

идёт таким образом звук имеет сходство с гармоникой и, поэтому этот аппарат носит название „химической гармоники"

Водород соединяясь с кислородом выделяет очень значительное количество тепла. 1 гр водорода, сгорая, выделяет 34,000 калорий.

Кислород.

Хим. знак O атом. вес — 16 (H=1).

Кислород есть самый распространенный в природе элемент. В свободном состоянии он находится в воздухе в смеси с азотом и с другими газами; в соединении с водородом образует воду. Он входит в состав большинства минеральных и органических тел. Так как кислород находится в воздухе в свободном состоянии, только в смеси с азотом, то сравнительно, довольно, мы могли бы получать кислород прямо из воздуха, удалив из него главным образом азот, переведя азот в какое нибудь нелетучее ви-

химическое соединение. Не это не удается, потому что сила, обусловливающая химическое сродство для кислорода весьма велика, и, напротив, очень мала для азота, и, вследствие этого, при всех попытках перевести азот воздуха в химическое соединение, не он, а кислород связывается, а азот остается нетронутым. Точно также вследствие сильного химического сродства кислорода, О нельзя получить из воды. Для добывания его прибегают к таким соединениям кислорода, которые содержат его при очень много, и легко отдают часть при нагревании. Один из самых старых и самых дешевых способов добывания кислорода, есть добывание его с помощью перекиси марганца MnO_2, встречающейся в природе в виде минерала пиролюзита. При сильном накаливании перекись марганца отдает часть кислорода, переходя в другой оксид (соединение с кислородом) перекись-закись марганца.

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Не для цепного хода реакции MnO_2 нужно

сильно нагрѣвать. Можно уменьшить нагрѣвание, но тогда добываніе будетъ стоить дороже. Именно, если къ MnO_2 прибавить сѣрной кислоты, то реакція произойдетъ при сравнительно низкой температурѣ, потому что въ этомъ случаѣ выдѣленіе кислорода облегчается прибавленіемъ къ соединенію H_2SO_4 съ Mn_3O_4. Найти не возможность дешевый способъ добыванія кислорода есть техническая задача, но она до сихъ поръ еще не разрѣшена. Предложили было переводить окись барія BaO при темнокрасномъ каленіи въ токѣ воздуха въ перекись барія BaO_2, которая при болѣе сильномъ накаливаніи отдаетъ часть O и оставляетъ исходную окись барія, но этотъ способъ, хотя онъ и очень простъ и повидимому разрѣшаетъ техническую задачу, однако на практикѣ оказалось, что послѣ 10-12 операцій окись барія спекается и совершенно теряетъ способность превращаться въ перекись.

Есть еще одинъ способъ добыванія кислорода, именно добыванія O изъ бѣлильной изве-

сти $CaBr_2O_2$. Если водный раствор бывшей извести нагреть и опустить туда окись железа, то действием железа весь кислород выделится и $CaBr_2O_2$ перейдет в $CaBr_2$. Здесь действие железа есть действие контактное. Является один способ добывания кислорода наиболее дорогой, но наиболее удобный, способ - который чаще всего употребляется в лабораторной практике. Именно способ добывания O из его соединения более всего его содержащего: бертолетовой соли или хлорноватокислого кали. Если нагреть бертолетову соль, то она расплавится, станет выделяться O, и это выделение будет происходить до тех пор, пока весь O из его соединения не выделится.

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

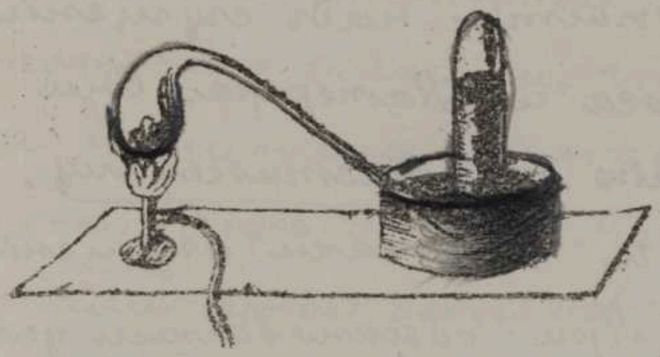
Но выделение кислорода идет в данном случае медленно, в особенности под конец реакции. Если прибавить к $KClO_3$, хотя немного, перекиси марганца MnO_2, то реакция произойдет быстрее и при том при менее сильном накаливании. Действие MnO_2

В этом случае есть двойственное вспомогательное понятие потому что по окончании реакции мы находим MnO_2 в том же состоянии как и до реакции. Усиление посредством MnO_2 хода реакции объясняется подобно тому как усиление выделения водорода, если к цинку прилить кислоты, именно соприкосновением двух реакций.

MnO_2 способен давать кислородное соединение (или как иные говорят ангидрид) содержащее более кислорода — марганцовый ангидрид Mn_2O_7. Он очень непрочен и при довольно сильной температуре (получаемой от газовой горелки) разлагается на MnO_2 и O. Так как есть соединение Mn содержащее O более чем MnO_2, то у MnO_2 существует стремление присоединить к себе O, и поэтому MnO_2 стремится отнять от $KClO_3$ кислород и присоединить к себе, в чем и успевает. Но так как Mn_2O_7 вследствие сильной жары, получаемой от газовой горелки, разлагается, то мы по окончании реакции получаем MnO_2.

Добывание кислорода по этому способу обыкно-

венно совершается въ приборѣ, состоящемъ изъ реторты, въ которую кладется $KClO_3$ въ смѣси съ мелкимъ порошкомъ MnO_2. Реторту со смѣсью подогрѣваютъ, и выдѣляющійся кислородъ собираютъ надъ водой.



Черт. 19.

Свойства кислорода

Физическія: Кислородъ безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса. Онъ тяжелѣе воздуха. Удѣльный вѣсъ его 1,1056 (Воздухъ = 1). Онъ принадлежитъ подобно H къ постояннымъ газамъ. Постоянными газами называются такіе, которые долгое время нельзя было сгустить, которые при обыкновенной температурѣ и при сильномъ давленіи не сгущаются. Сгущеніе постоянныхъ газовъ было крупнымъ событіемъ въ

наших. Въ 1884-85 году были сгущены всѣ постоянные газы, почти одновременно. До этого времени были добыты многократно сгущенные газы, не были безусловно. Самые интересные опыты надъ сгущеніемъ газовъ — опыты Андрѣева и Натерера. Они подвергали газы давленію фантастическому, свыше 2700 атмосферъ и все-таки сгущенія не было обнаружено. При обыкновенныхъ условіяхъ газы слѣдуютъ закону Бойля-Маріотта, т.е. что объемы обратно пропорціональны давленіямъ. Большинство газовъ, какъ напримѣръ угольный ангидридъ, при значительномъ давленіи показываютъ слѣдующее отступленіе отъ закона Маріотта: если давленіе удвоится, то объемъ уменьшится болѣе, чѣмъ въ два раза. Постоянные же газы показываютъ отступленіе въ противоположную сторону. Именно, ~~если~~ они сжимаются нѣсколько менѣе, чѣмъ бы слѣдовало по закону Маріотта и разница между теоретической и наблюдаемой сжимаемостью, тѣмъ значительнѣе, чѣмъ выше давленіе, и при давленіи выше

2000 атмосферъ сжатіе газа при увеличеніи давленія — почти что не происходитъ, такъ, что уменьшать объемъ газа давленіемъ можно лишь до нѣкотораго предѣла. Неудачи сгущенія постоянныхъ газовъ происходило отъ того, что считали, что увеличеніе давленія и понижені температуры, могутъ замѣнять другъ друга. Когда же оба фактора стали употреблять одновременно, то всѣ газы безъ исключенія удалось сгустить. При этомъ наиболѣе упорнымъ газомъ оказался Н. Его сгущеннымъ видѣли только двое Пикте и Ольшевскій. При этомъ видѣли ли они дѣйствительно Н въ жидкомъ состояніи, или имѣютъ подлежитъ большому сомнѣнію, потому что ихъ описанія жидкаго Н различны. Пикте описываетъ Н какъ непрозрачную синеватаго цвѣта жидкость. Ольшевскій же какъ прозрачную, безъ всякую жидкость. — Что для сгущенія необходимо примѣнять одновременно два фактора, и сильное давленіе и понижені температуры, что, на это указываетъ такой фактъ,

, что при уменьшении давления точка кипения понижается.

А при давлении 760 mm. кипит при – 184°
" " " 6 mm " " – 198°.
N " " 760 mm " " – 194,4°
" " " 6 mm " " – 213°.
H при давлении 760 mm кипит при — 240°.

Химическія: Кислородъ отличается своей энергичностью. Онъ способенъ соединяться со всѣми тѣлами за исключеніемъ фтора. Соединеніе тѣлъ съ кислородомъ идетъ иногда столь энергично, что замѣчается выдѣленіе свѣта и пламя. Самое выдающееся свойство кислорода есть способность его поддерживать горѣніе: Слабо тлѣющая деревянная лучинка скоро потухаетъ въ воздухѣ. Если же её опустить въ сосудъ съ кислородомъ, то она не только продолжаетъ тлѣть, но воспламеняется и быстро горитъ яркимъ пламенемъ. Слабо тлѣющій уголь, вынутый изъ огня, скоро потухаетъ въ холодномъ воздухѣ, но въ кислородѣ горитъ весьма ярко и выдѣля-

ется много тепла. — Ранее пламя горящей на воздухе серы при погружении ея въ сосудъ съ кислородомъ не только значительно увеличивается и дѣлается болѣе блестящимъ, но и сера сгораетъ въ кислородѣ гораздо быстрѣе, чѣмъ на воздухѣ. — Желѣзо трудно плавко и трудно горюче, но если его предварительно достаточно нагрѣть, то оно горитъ въ кислородѣ чрезвычайно ярко, разбрасывая во всѣ стороны искры. Для того, чтобы произвести этотъ опытъ, лучше всего брать тонкую стальную часовую пружинку. Ее сгибаютъ спиралью, верхній конецъ которой прикрѣпляютъ къ пробкѣ, а на нижній втыкаютъ кусочекъ угля. Его накаливаютъ и все погружаютъ въ сосудъ съ кислородомъ. Сначала уголь сильно накаливается и нагрѣваетъ, находящееся въ соприкосновеніи съ нимъ желѣзо на столько, что оно начинаетъ быстро горѣть, разбрасывая во всѣ стороны блестящія искры.

Нѣтъ надобности — для того чтобы процессъ горѣнія, внести тѣла непремѣнно въ атмосферу кислорода или воздуха, — горѣніе можетъ

происходить и во всякой другой средѣ, конечно, съ меньшей энергіей, лишь бы былъ кислородъ и тѣло способное соединяться съ нимъ. Такъ напримѣръ, можно заставить горѣть фосфоръ подъ водой; для этого въ стаканъ, наполненный горячей водой, кладутъ кусочекъ фосфора, онъ при этомъ плавится. Если затѣмъ пустить на фосфоръ струю кислорода, то какъ только она коснется фосфора, — произойдетъ горѣніе, при чемъ яркое будетъ замѣтно пламя. Горѣніе въ кислородѣ происходитъ гораздо энергичнѣе и съ выдѣленіемъ большаго количества свѣта, чѣмъ на воздухѣ. Что касается быстроты горѣнія въ чистомъ O, то она сама собой понятна: къ воздуху къ горящему тѣлу притекаетъ кислородъ, разбавленный азотомъ. Что же касается силы свѣта, то она стоитъ въ зависимости отъ температуры пламени, которая въ чистомъ O выше, чѣмъ въ воздухѣ. Эту температуру можно вычислить. Вычисленіе даетъ только максимальную температуру.

Горѣніемъ называется всякая химическая реак-

ція сопровождающаяся выдѣленіемъ тепла и свѣта. Мы встрѣчали ранѣе только случаи горѣнія въ атмосферѣ кислорода, но кислородъ не представляетъ единственно необходимаго условія для горѣнія, въ обширномъ смыслѣ этого слова, — горѣніе какъ особый видъ химической реакціи, можетъ наблюдаться и при соединеніи другихъ тѣлъ между собою; такъ напримѣръ мѣдь Cu горитъ въ атмосферѣ хлора Cl; но такъ какъ соединеніе съ кислородомъ есть самый распространенный и чаще всего встрѣчающійся видъ горѣнія, то подъ словомъ „горѣніе" обыкновенно понимаютъ горѣніе въ кислородѣ. Если соединяющіяся тѣла при этомъ газообразны или, по крайней мѣрѣ, летучи, то горѣніе сопровождается пламенемъ; такъ напримѣръ, водородъ, какъ газъ, сѣра и фосфоръ, какъ летучія тѣла, горятъ въ атмосферѣ кислорода пламенемъ. Если же одно или оба, соединяющіяся тѣла, не газообразны и не летучи, то пламени не наблюдается, а замѣчается только накаливаніе. Примѣромъ такого горѣнія служитъ горѣніе угля и стальной пружины въ кислородѣ.

Пламя есть ничто иное, какъ накаленный горящій газъ, постоянно возобновляющійся.
Форма пламени бываетъ различна и зависитъ отъ многихъ причинъ: отъ формы отверстія горѣлки, отъ формы горящаго тѣла, отъ быстроты притока газа и т. д.
Свѣтящаяся способность, или яркость пламени зависитъ отъ присутствія въ немъ раскаленныхъ твердыхъ частицъ. Газы же раскаленные сами по себѣ мало свѣтятся.
Выраженіе, что сѣра, фосфоръ и другія тѣла горятъ въ атмосферѣ кислорода имѣетъ условное значеніе, ибо оно показываетъ, что, при соединеніи этихъ тѣлъ съ кислородомъ, послѣдній находится въ преобладающемъ количествѣ такъ, что эти тѣла окружены кислородомъ. Если бы мы ввели кислородъ въ атмосферу, напримѣръ сѣры, то тогда бы вышло, что кислородъ горитъ въ сѣрѣ.
Такое обратное горѣніе можно показать на опытѣ. Какъ извѣстно, свѣтильный газъ горитъ на воздухѣ, а мы покажемъ, что воздухъ способенъ горѣть въ свѣтильномъ газѣ. Опытъ устра-

ивается так: берутъ обыкновенное ламповое стекло (черт 20), закрытое внизу пробкой, сквозь которую продѣты трубки: одна стеклянная, соединяющаяся посредствомъ каучуковой трубки съ газометромъ, въ которомъ находится свѣтильный газъ, а другая широкая мѣдная открытая съ обоихъ концовъ и выходящая прямо на воздухъ. Сквозь эту послѣднюю пропущена еще маленькая стеклянная трубка, которая также соединена съ газометромъ, въ которомъ свѣтильный газъ. Установивши приборъ такимъ образомъ впускаютъ газъ въ болѣе широкую стеклянную трубку и зажигаютъ его; получается обыкновенное пламя, какое мы видимъ при горѣніи свѣтильнаго газа. Послѣ этого закрываютъ верхнее отверстіе ламповаго стекла металлической сѣткой, чтобы уменьшить притокъ воздуха; вслѣдствіе этого внутри ламповаго стекла начинаетъ преобладать свѣтильный газъ, потому что онъ не успѣваетъ

черт. 20



рис. 20

весь сгорать; пламя в это время принимает различные причудливые формы и мало по малу переходит на широкую внешнюю трубку; это показывает, что наконец горит воздух в светильном газе. Чтобы показать что теперь внутри ламповаго стекла светильный газ, поднесем к закрытому сверху верхнему концу стекла горящее тело, выходящий через сетку светильный газ воспламенится и мы получим, таким образом, пламя надъ стеклом. — Наконец можно показать, что внутри пламени находится пространство, наполненное горящим газом, для этого пропустим газ в тонкую трубку внутри медной. Газ воспламенится и появится одно пламя внутри другого. Это ясно доказывает, что собственно горение в пламени происходит не во всей массе, а только в том месте, где прикасаются светильный газ и воздух, т. е. на поверхности светильнаго конуса и обнимает собой слой небольшой сравнительно толщины,

Очевидно, что температура будет выше всего въ той части пламени гдѣ собственно происходитъ реакція соединенія, т. е на поверхности пламени; внутренняя же сторона имѣетъ гораздо низшую температуру. Это видно изъ слѣдующаго опыта. Возьмемъ обыкновенную газовую горѣлку и надѣнемъ на нее стеклянный колпакъ съ сѣткою, на которую насыплемъ немного порошку. Если сильно пустить газъ и зажечь его надъ сѣткой, то порошокъ не загорится хотя и будетъ окруженъ пламенемъ. Если же уменьшимъ притокъ газа настолько, чтобы поверхность пламени коснулась порошка, то послѣдній мгновенно вспыхнетъ.

Соединеніе углѣ съ кислородомъ не всегда сопровождается выдѣленіемъ свѣта. Отсутствіе свѣта можетъ зависѣть отъ двухъ причинъ. Первая, что развивающаяся теплота недостаточна, напримѣръ при соединеніи мѣди и ртути съ кислородомъ. Другая, что, хотя тепла и достаточно развивается, но она развивается столь медленно, что успѣваетъ передаваться окружающимъ тѣламъ.

Такая реакция медленного соединения углерода с кислородом называется окислением или медленным горением. Весь органический вещества находящиеся на воздухе подвергаются медленному окислению, и продуктами их являются H_2O и CO_2. Органические вещества суть главным образом углерода и водорода и сравнительно небольшого количества других элементов.

Наше дыхание также относится к процессам медленного окисления. Мы вдыхаем кислород, а выдыхаем CO_2 и в виде пара H_2O, следовательно, кислород сжигает в нас органические вещества, но это сжигание происходит не так просто, как кажется; окисление происходит не прямо в легких, как кажется с первого взгляда, а следующим образом: кислород, попадая в легкие и распространяясь затем по мельчайшим их разветвлениям, пузырькам, проникает в силу диффузии через ткань и соприкасается с кровью. Здесь он вступает в одной составной частью крови — гемоглобином, который легко образует с кислородом мало прочное, кислое, в котором однако кислород

находится въ состояніи движенія, т. е. онъ не окисляетъ гемоглобина, а только соединяется съ нимъ. Это соединеніе разносится кровью черезъ сердце сперва по главнымъ артеріямъ, затѣмъ по ихъ развѣтвленіямъ и попадаетъ наконецъ въ волосные сосуды, гдѣ и происходитъ сожиганіе. Здѣсь гемоглобинъ освобождаетъ, заключающійся въ немъ, кислородъ, который окисляетъ наше тѣло, и въ видѣ венозной крови гемоглобинъ возвращается въ легкія. Вмѣстѣ съ тѣмъ въ волосныхъ сосудахъ кровь насыщается продуктами горѣнія CO_2 и H_2O., которые по возвращеніи въ легкія и выдыхаются нами. Такимъ образомъ основная реакція дыханія есть окисленіе. — Извѣстно, что части умершихъ и распавшихся, въ которыхъ прекратилась жизненная дѣятельность, подвергаются на воздухѣ измѣненію, которое носитъ названіе тлѣнія или горѣнія. Это измѣненіе тѣла свѣдется въ концѣ концовъ къ окисленію. Но и здѣсь, какъ и при дыханіи, не происходитъ прямо соединеніе тѣла съ кислородомъ. Окисленіе происходитъ при посредствѣ низшихъ одноклѣточныхъ организмовъ: плѣсени, споръ и т. д. Споры попадаютъ изъ воздуха въ тѣло,

и, найдя тамъ для развитія подходящую почву, начинаютъ размножаться очень быстро и своимъ жизненнымъ процессомъ, который происходитъ такъ же какъ и у высшихъ организмовъ, но только быстрѣе, производятъ окисленіе-сожженіе тѣла. Нѣкоторые изъ низшихъ организмовъ отличаются особенной быстротой дѣйствія; къ числу такихъ принадлежитъ плѣсень. Дѣйствіе ея настолько быстро и сильно, что легко замѣтить отдѣленіе большихъ количествъ тепла. Этимъ объясняется значительная температура внутри кучи навоза, температура, которая утилизируется при устройствѣ парниковъ. Но такъ какъ для проявленія вообще всякой жизни, является необходимой влажность, то окисленіе вещества не содержащихъ воды въ капельно-жидкомъ состояніи, происходитъ безъ посредства низшихъ организмовъ. Такое прямое окисленіе происходитъ гораздо медленнѣе чѣмъ при посредствѣ низшихъ организмовъ и потому отдѣленіе тепла здѣсь меньше. Если же отдача тепла окружающему воздуху затрудняется и оно удерживается въ самомъ окисляющемъ тѣлѣ, то темпера-

тура можетъ значительно повыситься. Этимъ объясняется способность многихъ веществъ къ самовозгоранію. Если, напр сено находится на воздухѣ маленькими кучами, то хотя окисленіе и происходитъ, но образующаяся теплота уносится окружающимъ воздухомъ; если же сено свалено въ большихъ массахъ, то кислородъ воздуха будетъ весьма имѣть доступъ въ эту рыхлую массу, но теплота, развивающаяся при окисленіи будетъ сохраняться внутри массы. Происходящее отъ этого повышеніе температуры вызываетъ усиленное окисленіе, которое въ свою очередь повлечетъ за собою еще большее увеличеніе температуры. Это постоянное повышеніе температуры можетъ дойти наконецъ до того, что сено загорится. Подобнымъ же образомъ можетъ быть объяснено и самовозгораніе, наблюдаемое иногда не нередко, въ кучахъ мелкаго угля и угольной пыли, скапливаемыхъ обыкновенно около каменноугольныхъ пластъ. Здѣсь самовозгоранію помогаетъ еще содержаніе въ углѣ сѣрнистаго колчедана FeS. При выламываніи угля FeS является въ видѣ свѣжаго изло-

ла и окисляется очень быстро. Это предпочтение оправдывается тѣмъ, что самовозгораніе наблюдается гораздо рѣже въ сортахъ угля, содержащихъ меньше или даже совсѣмъ несодержащихъ FeS_2. — Медленныя горѣнія представляютъ вообще весьма распространенную и самую важную реакцію въ природѣ, а въ особенности въ органическомъ мірѣ. Вся органическая жизнь во всѣхъ своихъ проявленіяхъ отъ подземной инфузоріи до человѣка, отъ клѣтки низшаго растенія, до самыхъ совершенныхъ его формъ, зиждется на этихъ окисленіяхъ; да и если принять во вниманіе распространеніе кислорода въ природѣ въ свободномъ состояніи въ атмосферѣ въ количествѣ милліардовъ клг., распространеніе его въ соединеніяхъ, въ водѣ, органическихъ и неорганическихъ тѣлахъ, то легко понять все значеніе его, какъ могучаго фактора природы

Озонъ.

(O_3).

Кромѣ своего обыкновеннаго состоянія кисло-

родъ встрѣчается еще при нѣкоторыхъ условіяхъ въ особомъ видоизмѣненіи, въ видѣ озона, при чемъ свойства озона, отличаются отъ свойствъ кислорода. Съ подобнымъ явленіемъ, что одно и тоже тѣло, и при томъ простое является въ двухъ состояніяхъ, мы встрѣтимся еще при разсмотрѣніи свойствъ сѣры, фосфора и др. Такое состояніе тѣла называется „аллотропическимъ". Различіе свойствъ кислорода и озона объясняется тѣмъ, что частица озона состоитъ изъ трехъ атомовъ, а не изъ двухъ какъ частица кислорода. Озонъ плотнѣе кислорода въ 1½ раза. Кислородъ не имѣетъ запаха, а озонъ обладаетъ характернымъ запахомъ, напоминающимъ собою запахъ, который замѣчается при медленномъ окисленіи фосфора во влажномъ воздухѣ. Озонъ дѣйствуетъ энергичнѣе кислорода, онъ даже соединяется со фторомъ, вслѣдствіе чего его иногда называютъ активнымъ кислородомъ. Кислородъ можетъ превращаться въ озонъ и озонъ въ кислородъ. Переходъ озона въ кислородъ совершается при нагрѣваніи. Что же касается до превращенія озона кислорода въ, то оно

совершается при различных условіях. На первый планъ ставитъ условіе, которое привело къ открытію озона. Давно уже было замѣчено, что при трепіи стекляннаго круга электрической машины распространяется особенный запахъ. Тщательное изслѣдованіе причины этого запаха привело къ открытію озона. Электрическая искра даетъ мало озона, потому что она имѣетъ высокую температуру, при которой озонъ не можетъ существовать. Гораздо болѣе озона получается подъ вліяніемъ тихаго разряда.

Озонъ не полученъ въ химически чистомъ состояніи, а именно свободнымъ отъ обыкновеннаго кислорода. При всѣхъ попыткахъ превратить кислородъ въ озонъ, постоянно значительная, даже большая часть его остается неизмѣненной. Поэтому кислородъ можно озонизировать только до извѣстнаго предѣла. Озонъ можно получить не только дѣйствіемъ на кислородъ тихаго разряда, но и химическимъ путемъ. Нѣкоторыя вещества содержащія много кислорода и легко его отдающія, выдѣляютъ при низкой температурѣ кисло-

родъ въ видѣ озона. Къ такимъ тѣламъ принадлежитъ перекисъ барія. Если дѣйствовать на перекисъ барія BaO_2 охлажденной сѣрной кислотой H_2SO_4, то получится сѣрно-баріевая соль, вода и кислородъ весьма богатый озономъ:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O + O.$$

Но такъ какъ частица озона состоитъ изъ трехъ атомовъ, а не изъ одного, то слѣдовательно реакцію добыванія озона, должно изобразить такъ:

$$3BaO_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 3H_2O + O_3.$$

Озонъ образуется еще при всякомъ медленномъ окисленіи и хотя онъ самъ участвуетъ въ этомъ процессѣ, однако это не мѣшаетъ оставаться нѣкоторой части озона въ свободномъ состояніи. Для полученія озона по этому способу выбираютъ обыкновенно вещество легко окисляющееся. Этому условію удовлетворяетъ фосфоръ. Добываніе озона посредствомъ фосфора производится слѣдующимъ образомъ. Берутъ широкую стеклянную трубку (черт 21) загнутую съ обоихъ кон-

гов въ кладутъ туда кусочки фосфора такъ, что= бы они не касались другъ друга, наливаютъ воды такъ, чтобы она покрывала не весь фос= форъ и пропускаютъ медленнымъ токомъ, кислородъ черезъ трубку.



Черт 21.

Фосфоръ, окисляясь, превращаетъ часть ки= слорода въ озонъ.

Кромѣ характернаго запаха присутствіе озона легко открывается по причинѣ его дѣйствія дѣйствія на іодистый калій. Это соединеніе дѣйствіемъ кислорода не измѣ= няется, озонъ же въ присутствіи воды окис= ляетъ калій и выдѣляетъ іодъ въ свобод= номъ состояніи:

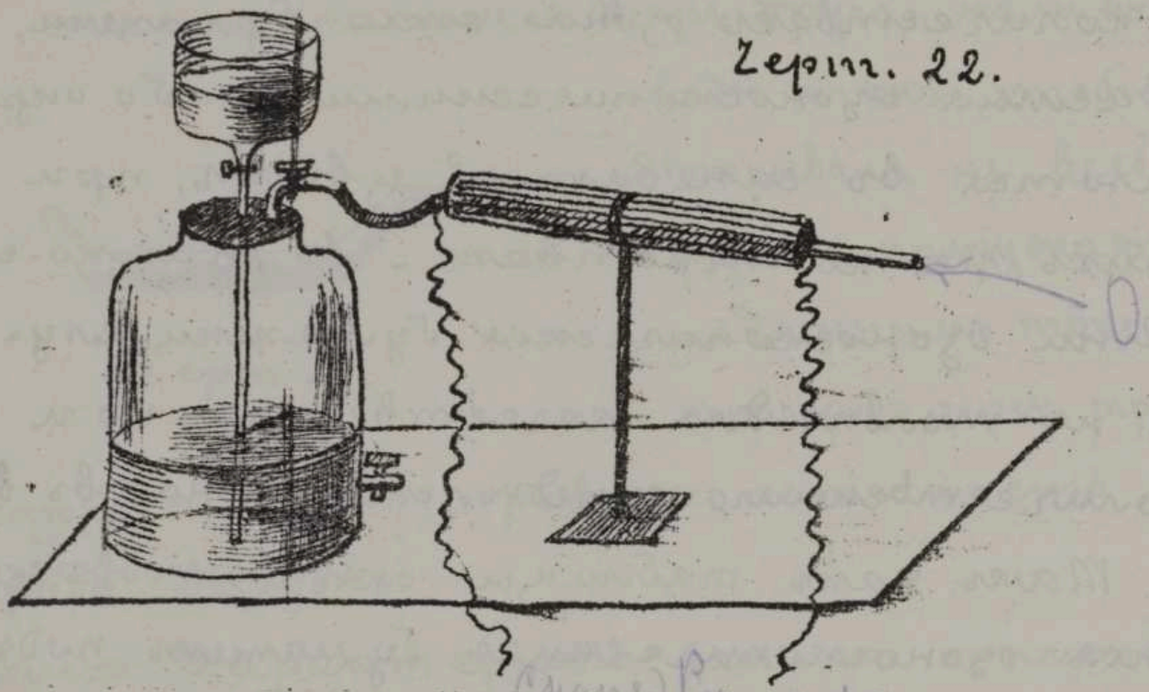
$$2KJ + H_2O + O_3 = 2KOH + J_2 + O_2$$

Самое малое количество іода можетъ быть открыто потому, что онъ имѣетъ свойство окрашивать крахмалъ въ темносиній цвѣтъ. Поэтому для доказательства при= сутствія озона употребляютъ полоски бу=

лаги, пропитанной растворомъ іодистаго калія и крахмальнаго клейстера. При малыхъ количествахъ озона эти бумажки, называемыя озоноскопическими, слабо окрашиваются въ синеватый цвѣтъ, при большихъ же количествахъ — въ темно-синій. Эти озоноскопическія бумажки служатъ не только для качественнаго, но и для количественнаго опредѣленія озона въ воздухѣ. Такъ какъ таблицы отношеній окрашиванія озоноскопическихъ бумажекъ подъ дѣйствіемъ воздуха съ различнымъ процентнымъ содержаніемъ озона составлены, то по степени окрашиванія озоноскопической бумажки мы можемъ судить о количествѣ озона въ воздухѣ.

Самый простой способъ полученія озона состоитъ въ дѣйствіи на кислородъ или на воздухъ электрическихъ искръ. При этомъ цѣлесообразнѣе дѣйствовать тихимъ разрядомъ сильнаго индуктивнаго тока. Для этой цѣли употребляютъ приборъ Ба-бо, который состоитъ въ слѣдующемъ:

въ одну широкую стеклянную трубку (черт 22)



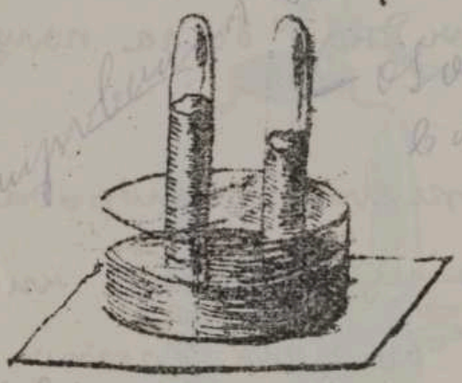
Черт. 22.

вводится пучекъ тонкихъ запаянныхъ съ одного конца трубочекъ, изъ которыхъ каждая имѣетъ внутри мѣдную проволоку расположенную такимъ образомъ, что только одинъ конецъ ея выходитъ изъ трубочки. Самыя трубочки укладываются такъ, чтобы половина ихъ числа была обращена концами, изъ которыхъ выходятъ проволоки въ одну сторону, а другая половина въ другую. Всѣ проволоки, обращенныя въ одну сторону спаиваются въ одну общую проволоку, которая соединяется со снарядомъ Румкорфа, а черезъ вышеназванную широкую трубку пропускаютъ кислородъ. Та-

ким образом между медными проволока-
ми получается тихий разряд, который до
6% кислорода превращает в озон.
Озон был подобно другим газам сжижен
в жидкость, при чем последняя была полу-
чена темно-синяго цвета.
Так как озон удельно тяжелее кислорода
в 1½ раза, то ельдовательно изменение ки-
слорода при превращении его в озон состо-
ит в том, что он сжимается, уплотняет-
ся так, что из трех объемов кислорода полу-
чается два объема озона.
Существует прямой опыт, доказывающий
сжижение кислорода при превращении его в
(кадр) озон и даже показывающий степень этого
сжижения. Он основан на способности некото-
рых органических тел, как то: скипидара,
терпентинного масла и других веществ
поглощать озон, который при этой не
превращается в обыкновенный кислород, а
поглощается целиком.
Опыт ведется таким образом: берутся
два эвдиометра (черт. 23) и в них вводятся рав-

ные объемы одного и того же озонизированного кислорода. Затемъ въ одинъ эвдіометръ вводятъ скипидаръ и тогда происходитъ поглощеніе озона; объемъ газа въ эвдіометрѣ умень шится на нѣкоторую величину, положимъ a. Другой эвдіометръ подвергаютъ нагрѣванію до 250°. При этой температурѣ озонъ не можетъ существовать и, поэтому, превратится въ обыкновенный кислородъ: газъ въ эвдіометрѣ вслѣдствіе этого увеличится на нѣкоторую величину, положимъ b. Сравнивая это увеличеніе b съ сокращеніемъ a, получимъ, что $b = \frac{a}{2}$, но a есть количество озона, содержащееся въ каждомъ изъ взятыхъ объемовъ озонизированнаго кислорода, а b есть приращеніе этого объема, когда количество a этого озона превратилось въ обыкновенный кислородъ; слѣдовательно объемъ a озона даетъ $a + b = 1\frac{1}{2}a$ объема обыкновен-

Черт. 23.



нано кислорода. 1v O_3 = 1½ v O_2 или 2v O_3 = 3v O_2
или $2O_3 = 3O_2$

Къ этому выводу можно притти и другимъ путемъ: именно если вычислить на опытѣ относительную скорость диффузіи озона и затѣмъ по закону Граузіуса опредѣлить его плотность, то окажется, что O_3 плотнѣе O_2 въ 1½ раза.

Слѣдовательно частица озона содержитъ 3 атома кислорода.

Озонъ постоянно находится въ атмосферѣ и присутствіе его въ воздухѣ приписываютъ не безъ основанія большее или меньшее здоровіе климата. Основаніемъ этого служатъ біологическія данныя. Доказано, что наши инфекціонныя болѣзни, которыя болѣе всего, происходятъ отъ того, что въ нашемъ организмѣ развиваются микробы, которые попадаютъ изъ воздуха. Всѣ одноклѣточныя, низшіе организмы, а слѣдовательно и микробы, не переносятъ сильнаго окисленія. Озонъ, какъ очень сильное окисляющее вещество, умерщвляетъ всѣ низшіе организмы, переходя при этомъ.

въ кислородъ. Слѣдовательно, чѣмъ больше миазмовъ въ воздухѣ, тѣмъ меньше въ немъ озона и наоборотъ.

Озонъ, въ виду того, что (это) умерщвляетъ микробы, можно употреблять, какъ дезинфецирующее средство.

Приведемъ одинъ легкій способъ добыванія озона, доступный всякому, который можетъ быть съ пользою употребленъ для очищенія квартиры отъ миазмовъ. Есть одно вещество очень богатое кислородомъ, именно минеральный **хамелеонъ** или **марганцовокислое кали**, которое подъ дѣйствіемъ кислоты отдаетъ часть кислорода въ видѣ озона.

Марганцовокислое кали $KMnO_4$ есть соль темно краснаго цвѣта, растворъ которой имѣетъ малиновый цвѣтъ. Если поставить водный растворъ $KMnO_4$ на плоской тарелкѣ въ комнатѣ, то подъ дѣйствіемъ углекислаго ангидрида или углекислоты, постоянно находящихся въ жилыхъ помѣщеніяхъ, $KMnO_4$ будетъ вы-

$$2KMnO_4 + Cl_2 = K_2CO_3 + 2MnO_2 + O_3.$$

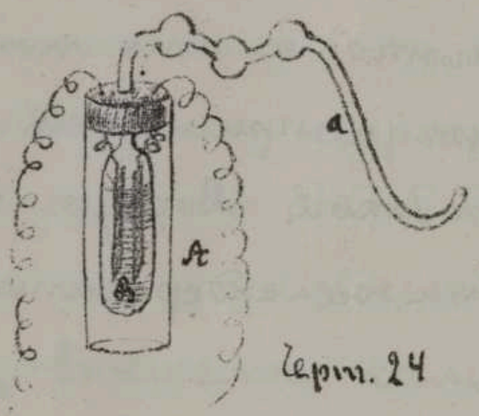
Когда весь $KMnO_4$ разложится, то малиновый цвет раствора исчезнет и он сделается безцветным. Озонъ постоянно присутствуетъ въ воздухѣ, особенно послѣ грозы. Количество озона въ воздухѣ измѣняется въ зависимости отъ времени года: больше всего весною, а меньше всего осенью; лѣто и зима по процентному содержанію озона въ воздухѣ занимаютъ среднее мѣсто; и отъ мѣста положенія: деревенскій воздухъ и приморскій содержатъ озона больше чѣмъ городской. Воздухъ густонаселенныхъ мѣстъ почти не содержитъ озона.

Вода.

При разсмотрѣніи свойствъ водорода было указано, что вода образуется при горѣніи водорода въ чистомъ кислородѣ или въ воздухѣ. При горѣніи соединеніе водорода съ кислородомъ идетъ постепенно; если же зажечь горючій газъ - смѣсь двухъ объемовъ водорода съ однимъ объемомъ кислорода, то произойдетъ моментальное соединеніе кислорода и водорода, называемое взрывомъ. Если же къ смѣси прибавить другой индифферентный

ренгный газъ или взять избытокъ кислорода или водорода, то взрывъ при зажиганіи дѣлается слабые, переходитъ въ горѣніе и, наконецъ, при достаточномъ количествѣ индифферентнаго газа даже прекращается горѣніе.

Полученіе гремучій газъ и произведеніе взрыва удобнѣе всего слѣдующимъ образомъ:



Черт. 24

Въ цилиндръ A (черт 24) вставленъ сосудъ B, закрывающійся пробкою сквозь которую пропущены электроды гальванической батареи, оканчивающіеся двумя платиновыми пластинками, и газоотводная трубка a. Въ сосудъ A наливается вода, подкисленная немного сѣрной кислотой (или соляной для лучшей проводимости; соединяютъ электроды съ полюсами гальванической батареи. Образующаяся смѣсь водорода и кислорода поднимается вверхъ и черезъ трубочку a выходитъ изъ снаряда. Для безопасности не зажигаютъ смѣсь при выходѣ изъ трубки, такъ какъ образующійся при этомъ взрывъ мо-

ружить разорвать снаряд, а наполняют смыс=
ные пузыри, что можно сделать пуская газ в мыль=
ную воду: сосуд с мыльною водою покроется мыль=
ными пузырями, наполненными гремучим газом. При
прикосновении их с горящим телом происходит
с шумом взрыв.

Взрыв, образуемый при химическом соединении
водорода и кислорода не есть одним из сильней=
ших взрывов: в химии наблюдаются гораздо бо=
лее сильные взрывы.

Продуктом взрыва гремучего газа является вода.
Вследствие того, что вода всюду присутствует
и почти ни одна химическая реакция не проис=
ходит без нея, вода изучена хорошо и мы на=
(нам) остановимся на изучении ея.

Что касается качественного состава воды, то
это является из синтеза воды: вода есть хи=
мическое соединение водорода и кислорода.

Что касается количественного состава воды
то его можно определить путем синтеза.

Так как установлено опытом, что для обра=
зования воды нужно два объема водорода и
один объем кислорода, то зная плотность во=

дорода и плотности кислорода, можно вычислить и вѣсовой составъ воды. Этотъ способъ не даетъ точныхъ результатовъ, такъ какъ опредѣленіе плотности газовъ соединено со взвѣшиваніемъ ихъ, а взвѣшиванія газовъ не смотря на большія усовершенствованія вѣсовъ не даютъ почти никогда вѣрныхъ результатовъ.

Вѣсы, которыя употребляются въ химическихъ лабораторіяхъ для точныхъ взвѣшиваній по чувствительности и вѣрности не оставляютъ желать ничего лучшаго. Вѣрностью вѣсовъ называется то, что взвѣшиваніе всегда даетъ одинъ и тотъ же результатъ. Точность состоитъ въ томъ, что точки опоры коромысла и чашекъ вѣсовъ, т.е. точки опоры призмъ лежатъ на одной прямой, и что ребра этихъ призмъ строго параллельны. Чувствительность вѣсовъ доведена до крайнихъ предѣловъ. На вѣсахъ, употребляемыхъ обыкновенно въ лабораторіяхъ можно обнаружить десятыя доли миллиграмма, а на другихъ болѣе точныхъ даже сотыя доли. Благодаря этимъ усовершенствова-

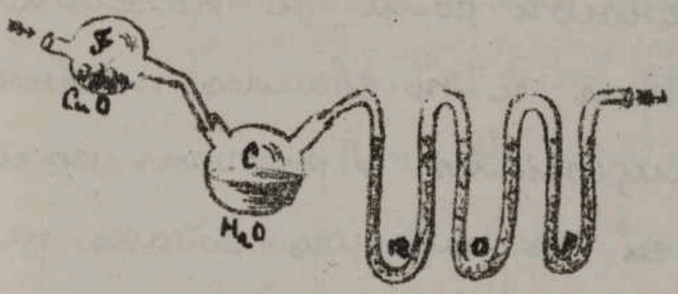
ніями выесовъ, взвѣшиванія твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, даютъ самые точные результаты. Но когда приходится взвѣшивать газообразныя тѣла, то приступая взятія равнаго обстоятельства, которое очень затрудняетъ точное взвѣшиваніе газовъ. и не позволяютъ получить желаемыхъ точныхъ результатовъ. Главная часть причинъ, отъ которыхъ зависятъ неточности взвѣшиваніе газовъ, устранима и при взвѣшиваніи по мѣрѣ возможности устраняется, но ихъ такая масса, что всѣ устранить трудно и даже невозможно и потому точность взвѣшиванія газовъ оставляетъ многое желать.

Довольно точное опредѣленіе количественнаго состава воды было сдѣлано французскимъ ученымъ Дюма, основанное на синтезѣ воды при дѣйствіи водорода на окисъ мѣди. Водородъ и окисъ мѣди суть такія тѣла, которыя можно получить въ совершенно чистомъ видѣ.

БИБЛИОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

Самая операція Дюма произведена такъ:
Въ шарикъ A (черт. 25) кладется чистая тщательно высушенная окись мѣди. Шарикъ посредствомъ изогнутой трубки соединяютъ съ другимъ шарикомъ C, въ которомъ должна собраться капельно-жидкая вода. Шарикъ C. въ свою очередь соединяютъ съ трубками, наполненными веществомъ служащимъ для поглощенія влажности: хлористымъ кальціемъ и пемзой, смоченной сѣрной кислотой. Окись мѣди нагрѣваютъ и пропускаютъ струю чистаго водорода. Водородъ, соединяясь съ кислородомъ выдѣляющимся изъ окиси мѣди, образуетъ воду, которая собирается въ шарикъ C и въ трубкахъ. Когда вся окись мѣди возстановится, тогда прекращаютъ нагрѣваніе и пропускаютъ водородъ все время до полнаго охлажденія снаряда. Шаръ A съ окисью мѣди взвѣшиваетъ до и послѣ опыта. Убыль вѣса покажетъ количество кислорода, вошедшаго въ составъ воды. Шаръ C и трубки **n**, **o** и **p** удержатъ воду, убудутъ въ вѣсѣ и по этой прибыли судятъ о количествѣ происшедшей воды. Зная содержаніе кислорода въ происшедшей водѣ, можемъ узнать и количество

водорода въ ней заключающагося, слѣдовательно опредѣляя весовой составъ воды. Здѣсь получается самый точный результатъ, потому что приходится взвѣшивать твердыя и жидкія тѣла, взвѣшиваніе которыхъ даетъ самые точные результаты



Черт. 25

Свойства воды (H_2O)

Вода находится почти всюду въ природѣ и во всѣхъ трехъ состояніяхъ: твердомъ, жидкомъ и газообразномъ. Въ парахъ вода находится въ атмосферѣ. Эти пары образуются черезъ испареніе съ поверхности растеній, земли океановъ и всякихъ водъ. Атмосферные пары имѣютъ великое значеніе въ природѣ,— распредѣляя воду по всей земной поверхности.

Вода океановъ и морей, вода рѣкъ, источниковъ, озеръ и колодцевъ содержитъ въ своемъ

растворъ разнообразныя вещества, по преимуществу же соли, т.е вещества подобныя обыкновенной поваренной соли и по своимъ физическимъ свойствамъ и по своимъ главнымъ химическимъ превращеніямъ. Притомъ количество и качество солей въ разныхъ водахъ неодинаково.

Употребляемыя въ практикѣ воды можно классифицировать на двѣ группы: воды годныя 1) для питья и 2) для техническихъ цѣлей. Требованія иныя при опредѣленіи ея годности для питья и иныя для техническихъ цѣлей. Вообще вода не годна ни для какого употребленія, если она содержитъ много минеральныхъ водъ. Maximum'омъ считается ½ gr минеральныхъ веществъ на литръ воды. Если вода содержитъ свыше maximum'а, то называется жесткой водой, въ противномъ же случаѣ мягкою.

Употребленіе мягкой воды для техническихъ цѣлей мы разсматривать не будемъ, такъ какъ это подробно разсматривается въ химической технологіи, но коснемся болѣе обыденнаго назна-

ченія для питья.

Вода годная для питья должна 1) быть безцвѣтною, потому что безцвѣтность прямо указываетъ на отсутствіе вредныхъ веществъ. 2) быть прозрачною. Мутность указываетъ на то, что въ водѣ находятся вредныя вещества - органическія, въ видѣ микроорганизмовъ. 3) на вкусъ освѣжающей, не совсѣмъ прѣсной, но отнюдь не соленой и не слащавой, потому что слащавость прямо указываетъ на то, что вода вредна. 4) Должна содержать въ растворѣ газы.

Всѣ эти внѣшнія качества воды связанныя внутреннимъ.

Самыя чистыя воды вовсе не содержащія солей также не годны для употребленія. Нѣкоторыя соли положительно необходимы для нашего организма, такъ напр: соли кальція идутъ на питаніе костнаго вещества въ организмѣ; опыты показали, что того количества известковыхъ солей, которое мы потребляемъ съ пищею, далеко не достаточно для образованія костной системы и этотъ недостатокъ мы пополняемъ солями кальція содержащимися въ водѣ.

Вода для питья должна имѣть освѣжающій вкусъ,

который указываетъ на присутствіе въ ней газовъ воздуха, въ томъ числѣ и кислорода.

Дождевая вода совсѣмъ не годна для питья, потому что она почти или совсѣмъ не содержитъ солей, а содержитъ нашихъ злѣйшихъ враговъ-микроорганизмы, захватывая ихъ вмѣстѣ съ пылью.

Не всѣ органическія вещества вредны для здоровья. Вредны только тѣ, которыя находятся въ періодѣ разложенія. Есть воды, содержащія много органическихъ веществъ и годныя для питья, и съ другой стороны воды, почти не содержащія органическихъ веществъ, но крайне вредныя для здоровья. Очень хорошимъ примѣромъ такихъ водъ, служатъ двѣ воды нашихъ двухъ столицъ: С.Петербургская - Невская. и Московская - Мытищенская. Невская вода по содержанію солей есть самая чистая изъ всѣхъ извѣстныхъ водъ. Она содержитъ солей 0,05гр. на литръ, въ 10 разъ менѣе нормы. Мытищенская вода содержитъ только въ четверо менѣе нормы. Невская вода содержитъ органическихъ веществъ менѣе Мытищен-

ской, но не смотря на это Невская вода край не вредная для здоровья, а мытищенская вода - самая лучшая для питья, самая безвредная и представляет по гигиеничности собою идеальную воду. Невская вода главным образом еще вредна, потому что почти не содержит въ растворѣ (~~солей~~) кислорода.

Наблюденія показали, что многія эпидемическія болѣзни распространяются главнымъ образомъ водою. Въ послѣднее время врачи окончательно пришли къ убѣжденію, что распространеніе холеры и брюшного тифа почти исключительно совершается водою. Зародышами этихъ болѣзней находятся въ водѣ въ видѣ микроорганизмовъ. Всѣ микроорганизмы дѣлятся на такіе, которые требуютъ кислородъ для органической жизни - аэробныя, и анаэробныя - которымъ кислородъ убиваетъ. Всѣ наши враги - болѣзнетворные микроорганизмы принадлежатъ къ анаэробнымъ бациллямъ. Анаэробныя бациллы не выносятъ кислородъ потому что онъ или быстро поглощается и вслѣдствіе этого ихъ сокращаетъ. — Отсюда ясно, что въ водѣ $\frac{1}{2}$ + нахожденіе $\frac{1}{2}$

кислорода въ избытке, прямо указываетъ на (хлор) отсутствіе въ ней вредныхъ микроорганизмовъ, и что такая вода должна поэтому считаться наиболее пригодною для питья. Наша Московская Мытищенская вода содержитъ свободнаго кислорода такое количество, которое соотвѣтствуетъ насыщенному раствору и поэтому ее можно смѣло рекомендовать для употребленія въ пищу.

Кромѣ обыкновенной воды въ природѣ существуютъ еще такъ называемыя минеральныя воды, употребляемыя какъ лекарства. Эти воды образуются подъ почвою изъ обыкновенной воды, насыщаясь тамъ подъ большимъ давленіемъ различными солями. Этихъ водъ очень много у насъ въ Россіи извѣстно: желѣзныя, углекислыя, сѣрныя щелочныя и др.

Для того, чтобы освободится отъ посторонныхъ примѣсей, содержащихся въ водѣ, ее подвергаютъ перегонкѣ т.е. нагрѣваніе до кипѣнія. При этомъ соли, какъ не летучія вещества, не испаряются, а превращается только вода въ паръ, который охладивъ, получаютъ

чистую, безъ примѣсей воду.

Приборовъ служащихъ для перегонки жидкостей очень много. Самый примитивный изъ нихъ – реторта, существенное неудобство которой состоитъ въ томъ, что при кипченіи брызги попадаютъ въ узкое колѣно, и уносятся съ паромъ изъ реторты. Для устраненія этого неудобства устроиваютъ приборъ такъ, чтобы самое отверстіе изъ котораго выходитъ паръ было бы по возможности дальше отъ мѣста кипѣнія воды.

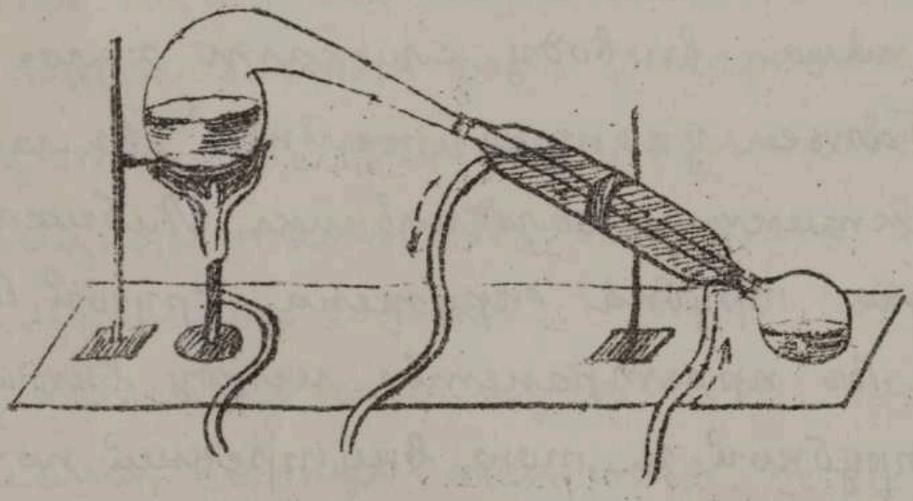
Для сгущенія пара въ воду служатъ холодильники. Наиболѣе употребительный въ лабораторной практикѣ – холодильникъ Либиха. (черт. 26). Тонкая трубка окружена другой болѣе широкой. Въ пространство между внѣшней широкой трубкой и тою внутренней по которой идетъ паръ, пропускаютъ для охлажденія паровъ снизу вверхъ холодную воду.

Въ послѣднее время въ лабораторіяхъ стали употреблять другой приборъ для перегонки жидкостей, изображенный на черт. 27. Берутъ колбу. Наливаютъ туда перегоняемой жидкости. Колбу сое-

длинной трубкой со змеевиком, который помещают в сосуд с холодной водой. Употребляют змеевик для того, чтобы пары, проходя большое пространство, успели сгуститься в жидкость. В сосуд со змеевиком вода постоянно меняется, притекая снизу.

В ~~лаборатории~~ технике при перегонке больших количеств воды, стеклянные сосуды являются неудобными, потому что стекло разъедается горячей водой. Вода соединяется с некоторыми составными частями воды, напр. с кремнеземом, который всегда входит в состав стекла, образуя муть, которая с трудом осаждается. Поэтому в технике употребляют при перегонке воды сосуды из металлов, на которые вода не действует. Вода не

Черт. 24.

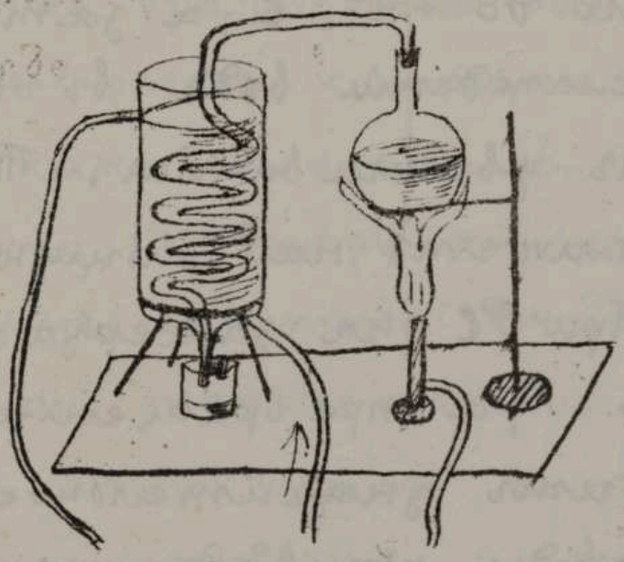


действует на олово, но так как олово мягкий металл, то обыкновенно употребляют медные сосуды изнутри покрытые оловом — лужение.

Физические свойства воды.

Жидкая вода считается безцветною, но это не совершенно справедливо. Напротив она темно-синяго цвета, в чем легко убедиться, взяв длинную стеклянную трубку, закупорив один конец ея пробкою и вылощив стенки ея с внутренней стороны сажею так, чтобы они не пропускали света, за исключением небольшого местечка в нижней ея части, как раз над пробкою. Если такую трубку, поставив ее вертикально, наполнить химически чистою водою, погрузить

Черт. 27.



закупоренный конецъ въ бѣлую фарфоровую чашку, наполненную водою, и посмотрѣть въ трубку сверху, то бѣлая фарфоровая чашка напротивъ того мѣста, которое оставлено для прохожденія свѣта въ трубку, будетъ казаться окрашенною превосходнымъ синимъ цвѣтомъ.

Изъ другихъ физическихъ свойствъ воды замѣчательны 1) что при понижеиіи температуры вода уменьшается въ объемѣ не постоянно, а только до +4ⁿᵃ°C., а затѣмъ при дальнѣйшемъ охлажденіи вода въ объемѣ снова начинаетъ увеличиваться. Такимъ образомъ вода имѣетъ наибольшую плотность при 4°C. При 0°C она замерзаетъ превращаясь въ ледъ. При превращеніи воды въ ледъ происходитъ значительное расширеніе. 100 объемовъ воды при 0° даютъ 107 объемовъ льда, и вода кристаллизуется при этомъ въ формахъ гексагональной системы. Снѣжинки, имѣя форму звѣздочекъ съ шестью лучами, представляютъ собою агломераты такихъ кристалловъ.

Такъ какъ ледъ легче воды, то онъ остается на поверхности ея, и предохраняетъ оставшуюся воду отъ замерзанія. Только благодаря этому обстоятельству возможна въ водѣ жизнь рыбъ и прочихъ водныхъ обитателей. 2) Вода между всѣми тѣлами наибольшею теплоемкостью, почему (она) теплоемкость ея принимается за единицу тепла (калорія. calorie).

3) Скрытая теплота плавленія льда громадна: равняется 79 калоріямъ, это свойство воды очень драгоцѣнно для насъ, потому что вода умѣряетъ климатъ холодныхъ странъ, такъ какъ, охлаждаясь отдаетъ свою скрытую теплоту. Въ жаркихъ же странахъ она производитъ обратное дѣйствіе. По причинѣ большой теплоемкости вода, испаряясь, требуетъ много тепла, которое переводитъ въ скрытое состояніе, и тѣмъ умѣряетъ жаркость климата.

Химическія свойства воды.

Вода въ химіи играетъ весьма важную роль. Всѣ естественныя химическія реакціи про-

исходятъ или въ водѣ или при участіи ея, да и большинство искусственныхъ реакцій происходитъ при участіи воды. Въ виду этого химическія свойства воды изучены хорошо.

Въ тѣхъ соединеніяхъ, съ которыми мы встрѣчались раньше, проявленіе химическаго сродства происходило въ полной его силѣ и элементы входящіе въ соединеніе подчинялись вполнѣ строго всѣмъ разсмотрѣннымъ нами законамъ: закону эквивалентовъ, закону кратныхъ пропорцій и т.д., но это строгое подчиненіе законамъ не всегда наблюдается, какъ мы увидимъ это впослѣдствіи. Если мы заставимъ соединяться два элемента между собою, то они образуютъ частицу сложнаго тѣла и если эта частица не въ состояніи присоединить къ себѣ еще нѣкоторое количество составляющихъ ее элементовъ, то во всякомъ случаѣ это еще не значитъ, что она утратила уже всякую способность химическаго сродства, но частица эта напр. можетъ присоединить къ себѣ нѣкоторое другое тѣло: такъ фосфоръ при сгораніи, соединяясь съ кислородомъ воздуха, обра-

зуетъ фосфорный ангидридъ. Фосфорный ангидридъ, не будучи способенъ соединяться ни съ фосфоромъ ни съ кислородомъ, въ состояніи еще соединяться съ водой, о чемъ мы упомянули раньше, давая фосфорную кислоту. Эта послѣдняя способна въ свою очередь присоединить къ себѣ частицу амміака и т. д. При этомъ энергія этихъ вторичныхъ, вновь получаемыхъ тѣлъ, къ соединенію все болѣе и болѣе ослабѣваетъ. Тѣмъ не менѣе эти послѣднія, вторичныя реакціи, какъ естественныя такъ и искусственныя играютъ въ химіи очень важную роль. Степень проявленія сродства при вторичныхъ соединеніяхъ можно прослѣдить на соединеніяхъ воды.

При изученіи реакцій соединенія съ водою можно усмотрѣть три главныя категоріи. Подъ эти три категоріи можно подвести всевозможныя соединенія. Эти три категоріи слѣдующія: I^ая

Гидраты

Почти всѣ окислы способны соединяться съ водою, образуя при этомъ такъ называемыя **гидраты**, напр. фосфорный ангидридъ въ со-

динений с водою дает фосфорную кислоту;

$$P_2O_5 + H_2O = 2PHO_3.$$

точно также при действии воды на окись натрія получается гидратъ окиси натрія.

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Гидратныя соединенія воды - самыя прочныя. Къ нимъ относятся соединенія, гдѣ энергія химическаго сродства проявляется съ наибольшею силою.

Признаки по которымъ можно распознать гидратныя соединенія слѣдующія I) значительная прочность, которая приближается къ прочности настоящихъ атомныхъ соединеній. Именно воду, вошедшую въ гидратныя соединенія, нельзя удалить даже накаливаніемъ. Правда есть такіе гидраты, которые отдаютъ воду и при сравнительно низкой температурѣ, но такихъ гидратовъ очень мало и ихъ можно отнести къ исключеніямъ: Вообще же изъ гидратовъ удалить воду нельзя никакими усиліями.

II) Второй признакъ гидратовъ состоитъ въ томъ, что вода, образуя гидратъ, не входитъ въ него

щелочной. Во время реакции вода перестаетъ быть щелочной и ея элементы располагаются нѣсколько иначе чѣмъ въ дѣйствительности, именно водородъ распредѣляется въ двухъ различныхъ частицахъ кислоты по отношенію атому. Это распредѣленіе элементовъ мы разсмотримъ при болѣе полномъ изученіи курса съ болѣшими подробностями, пока же ограничимся сказаннымъ и перейдемъ ко второй категоріи соединеній водѣ.

Соединенія съ кристаллизаціонной водою или молекулярныя соединенія.

Многія соли растворяются въ водѣ и осаждаются при выпариваніи не въ прежнемъ видѣ а въ нѣсколько измѣненномъ. Именно, соли эти удерживаютъ въ своихъ кристаллахъ нѣкоторое количество воды. Такая вода называется кристаллизаціонной, количество которой для данной соли всегда опредѣленное. Если мы соду, называемую углекатріевою солью Na_2CO_3 растворимъ въ водѣ и помощью испаренія постараемся получить её обратно, то

оказывается, что кристаллы после испарения не будут состоять уже изъ углекислаго натра, а изъ элементовъ такого состава: $Na_2CO_3 . 10H_2O$ т.е мы замѣчаемъ въ этихъ кристаллахъ еще 10 частицъ воды. Эта, такъ называемая водная сода и представляетъ собою примѣръ соединенія съ кристаллизаціонной водою.

Такого рода соединенія очень часто наблюдаются въ химіи. Нѣкоторыя соли способны давать такія соединенія не только съ водою но и съ другими жидкостями, напр. винным спиртомъ. Напримѣръ: хлористый кальцій $CaCl_2$ способенъ не только съ водою давать соединеніе $CaCl_2 . 6H_2O$, но и съ винным спиртомъ.

Къ этой категоріи (II^ой) относятъ, такъ называемыя, двойныя соли – соединенія двухъ готовыхъ частицъ разныхъ солей. Такъ какъ вода находится въ молекулярномъ соединеніи въ твердомъ состояніи, то мы ее вправѣ считать за соль и замѣнять ее другими солями. Примѣромъ двойной соли можетъ служить соединеніе сѣрнокислой соли алюминія съ сѣрно-каліевой солью $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4$

Признаки, по которым можно указать на характеристические особенности соединений второй категории, слѣдующія:

1) Строгое подчиненіе ихъ закону эквивалентности, закону кратныхъ пропорцій и т.д. Нагрѣваніемъ мы можемъ уменьшить количество кристаллизаціонной воды въ кристаллахъ, т.е. получить кристаллы иного химическаго состава, напр. $Na_2CO_3 . 7H_2O$, но отношеніе между этой водой и тѣломъ, въ которое она входитъ, останется всегда одно и то же. Никакими силами нельзя увеличить или уменьшить количество кристаллизаціонной воды, при одномъ и томъ количествѣ вещества.

2) Малая прочность, — признакъ отличающій ихъ отъ гидратовъ. Если мы кристаллы соды съ $10^{ти}$ частицами воды оставимъ на болѣе или менѣе продолжительное время на воздухѣ, то они на поверхности покрываются матовыми, не прозрачными. Въ концѣ концовъ вся масса совершенно превращается въ бѣлое порошкообразное

вещество крайне хрупкое до того, что при лег= ком соприкосновении пальцем разсыпается. Весь этот процесс съ кристаллами надо вамъ вывътриваніемъ и показываетъ на сколько собственно непрочно самое вещество и насколько не велико здѣсь химическое сродство между частицами: достаточно дѣй= ствія комнатной температуры, чтобы измѣнить его по составу.

III^я категорія. Растворы.

Если соль или сахаръ внести въ воду, то они расплываются и исчезнутъ, образуя, такъ называемый, растворъ. При раство= реніи между тѣлами происходитъ хи= мическое взаимодѣйствіе.

Признаки указывающіе на то, что рас= творы представляютъ химическое соеди= неніе, а не механическую связь слѣдую= щіе: 1) Каждый растворъ во всѣхъ своихъ точкахъ однородень, по составу, плотности и химическому свойству.

2) При образованіи растворовъ наблюдается

предѣлъ растворимости всегда совершенно опредѣленный и характерный для даннаго растворителя и растворимаго, такъ если будемъ растворять обыкновенную поваренную или хлористый натрій. NaCl въ 100 гр воды, то, прибавляя постепенно отъ одного грамма мы дойдемъ до 36 гр соли. Это (число) есть предѣлъ растворимости хлористаго натра въ обыкновенной водѣ. Число 36 называется коэффиціентомъ растворимости. Дальше растворенiе происходить не будетъ. Такой предѣльный растворъ называется насыщеннымъ растворомъ.

3) При растворенiи всегда наблюдается сжатiе. Объемъ раствора не равенъ суммѣ объемовъ растворителя и растворяемаго, а всегда меньше.

Теперь укажемъ на тѣ признаки, которые отличаютъ растворы отъ обыкновенныхъ химическихъ соединенiй. Предѣлъ растворимости вещества стоитъ въ зависимости отъ температуры т.е. съ повышенiемъ температуры предѣлъ растворимости увеличивается. Количества на которыя предѣлъ растворимости уве-

для разныхъ тѣлъ неодинакова при повышеніи температуры на одно и тоже число градусовъ. Въ этомъ отношеніи растворы напоминаютъ условія механическаго растворенія газовъ въ парахъ. Для насыщенія этихъ послѣднихъ парами также существуетъ опредѣленный предѣлъ измѣняющійся съ измѣненіемъ температуры, но этимъ и ограничивается сходство газовъ съ растворами. Во всемъ остальномъ условія насыщенія газовъ парами и насыщеніе растворовъ солями существенно разнятся. такъ для газовъ безразлично будетъ ли онъ насыщать пустое пространство или пространство, наполненное другимъ газомъ; объемъ его для насыщенія потребуется всегда одинъ и тотъ же и не измѣняется при измѣненіи давленія подъ которымъ онъ находится. Совсѣмъ не то наблюдается въ растворахъ, здѣсь природа самого растворителя и растворимаго играютъ очень важную роль.

Степень растворимости соли измѣняется отъ присутствія въ растворѣ другого тѣла. Кромѣ того растворимость зависитъ отъ того давленія, подъ которымъ находится растворъ и пр.

Растворы не слѣдуютъ законамъ эквивалентности и кратныхъ пропорцій, почему ихъ называютъ химическими соединеніями по неопредѣленнымъ пропорціямъ.

Относительно газовъ надо сказать, что они легче подчиняются законамъ, чѣмъ твердыя тѣла и жидкія, такъ какъ извѣстно что всѣ тѣла газообразные подчиняются закону Маріотта а также закону Дальтона, по которому количество ƒ газа растворенная въ водѣ при данной температурѣ пропорціонально давленію и объемъ ƒ газа, растворяющійся при этомъ для данной жидкости есть величина постоянная.

Если же въ водѣ растворяется не одинъ газъ, а смѣсь двухъ или болѣе, тогда раствореніе каждаго изъ нихъ происходитъ по нѣкоторому иному закону, извѣстному подъ именемъ закона парціальнаго давленія, состоящему въ слѣдующемъ: если смѣсь разныхъ газовъ находится въ прикосновеніи съ водой, то каждый газъ поглощается въ такомъ количествѣ, по всѣмъ, какъ будто бы вмѣсто газовой смѣси былъ.

одинъ только этотъ газъ съ упругостью, которую онъ получилъ бы, занявъ весь объемъ смѣси.

Пусть. напр. растворяется въ водѣ воздухъ состоящій какъ извѣстно изъ (механической смѣси) 4хъ частей по объему азота и одного кислорода подъ обыкновеннымъ давленіемъ въ 760^{mm}. Если бы тоже самое количество азота распредѣлилось въ объемѣ, занятомъ всей смѣсью, то упругость его равнялась бы $\frac{4}{5}$ атмосферы, а упругость кислорода при тѣхъ же условіяхъ была бы только $\frac{1}{5}$, поэтому азотъ будетъ растворяться пропорціонально давленію $\frac{4}{5} \cdot 760^{m.m}$ а кислородъ пропорціонально давленію равному $\frac{1}{5} \cdot 760^{m.m.}$

Что касается того, въ какомъ состояніи твердыя тѣла находятся въ растворахъ, то этотъ вопросъ надо считать текущимъ и самымъ современнымъ, такъ какъ въ настоящее время идутъ еще горячіе споры относительно этого вопроса: мы ограничимся самыми общими мѣстами относительно разнородности мнѣній различныхъ ученыхъ.

Всѣ современные ученые по своимъ мнѣніямъ въ этомъ несомнѣнно интересномъ вопросѣ

распадаются на два лагеря: – одни изъ нихъ разематриваютъ растворы какъ обыкновенныя химическія соединенія – гидраты, отсюда и сами ученые этой категоріи извѣстны подъ именемъ *гидратистовъ*.

Они впрочемъ не отрицаютъ того, что тѣло, входящія въ растворъ, отчасти разлагаются на составные элементы.

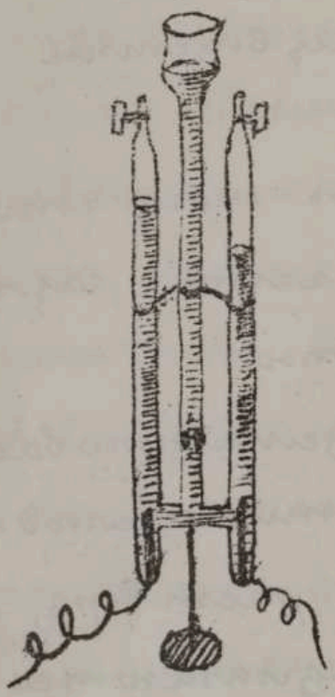
Вторая категорія ученыхъ разематриваетъ растворы нѣсколько иначе, – эти послѣдніе полагаютъ, что соли, входя въ растворъ, перестаютъ быть солями, но разлагаются въ растворахъ на тѣ составныя части, на которыя соли разлагаются при электролизѣ, – на іоны. Отсюда ученые эти извѣстны подъ именемъ іонистовъ.

Нѣкоторые крайніе изъ іонистовъ предполагаютъ, что соли въ растворахъ совершенно распадаются на составные элементы.

Анализъ воды производятъ въ приборѣ Гофмана (черт. 28). Двѣ цилиндрическія, снабженныя на верхнемъ концѣ кранами, трубки соединяются нижними концами меж-

ду собою, а также съ третьей трубкою съ воронкою, которая служитъ для наполненія прибора жидкостью. Платиновые электроды впаяны въ первыя двѣ трубки. Открывая краны наполняютъ трубки, слегка подкисленной сѣрною кислотою для лучшей проводимости водою. Затѣмъ закрываютъ краны и соединяютъ электроды съ полюсами гальваническої батареи. Тогда начинается

Черт. 28.



разложеніе воды: отъ каждаго электрода поднимаются вверхъ пузырьки газовъ, которые быстро наполняютъ верхніе части трубокъ.

Газъ, выдѣляющійся на отрицательномъ электродѣ, есть водородъ, а газъ, выдѣляющійся на положительномъ, есть кислородъ.

Присутствіе именно этихъ газовъ по окончаніи разложенія легко констатировать по ихъ свойствамъ: водородъ будетъ горѣть, а кислородъ зажжетъ тлѣющую лучину.

Съ самаго уже начала разложенія воды видно, что водорода выдѣляется болѣе, чѣмъ кислорода. Но если остановить разложеніе и измѣрить объемы, то окажется, что объемъ водорода болѣе чѣмъ вдвое объема кислорода. Это происходитъ отъ того, что кислородъ болѣе растворимъ въ водѣ, чѣмъ водородъ и кромѣ того часть кислорода тратится на образованіе перекиси водорода и озона; но если разложеніе продолжать долгое время, то вода насытится черезъ нѣсколько времени кислородомъ и не будетъ уже растворять его. Образованіе озона и перекиси водорода также прекратится и при болѣе малыхъ объемахъ водорода эта потеря кислорода будетъ почти незамѣтна и тогда, измѣривъ объемы, найдемъ, что при разложеніи воды выдѣляется на два объема водорода одинъ объемъ кислорода.

Диссоціація воды.

Воду можно разлагать нагрѣваніемъ какъ и большинство сложныхъ тѣлъ. Разложеніе воды происходитъ, при пропусканіи ея паровъ

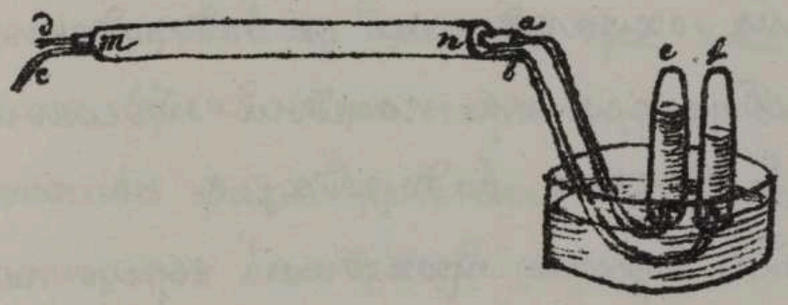
черезъ раскаленныя трубки. Изслѣдованія Девиля показали, что разложеніе воды начинается при 900°, что оно возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, и, что при 2400° оно бываетъ полное.

Неполное, частное разложеніе воды предъ вліяніемъ температуры низшей 2400° – называется **диссоціаціей**.

Явленія диссоціаціи выводятся изъ слѣдующаго опыта. Въ печь, дающую сильный жаръ (для этого печь должно топить мелкими отборными кусками угля) вставляютъ широкую фарфоровую трубку *tt*. Въ эту трубку вставляютъ другую а меньшаго діаметра сдѣланную также изъ глины, но не пропавленную или не глазурованную, а потому пористую. Съ краевъ закрѣпляютъ эту трубку внутри широкой, посредствомъ глиняной замазки, въ которой вставлены на обоихъ концахъ двѣ трубки с и в. какъ показываетъ чертежъ 29. Во внутреннюю пористую трубку пропускаютъ черезъ *d* водяной паръ, получаемый въ реторту или колбу.

этотъ паръ проходя въ накаленное пространство, разлагается на кислородъ и водородъ. Эти газы имѣютъ весьма неодинаковую плотность, а именно водородъ въ 16 разъ легче кислорода, а потому водородъ пройдетъ черезъ поры трубки въ колпакообразное пространство, гдѣ гораздо большей быстротою, чѣмъ кислородъ. Выдѣляющійся въ колпакообразное пространство водородъ можно собирать только тогда, когда въ этомъ пространствѣ не будетъ вовсе кислорода. Если въ немъ будетъ находиться воздухъ, то выдѣляющійся водородъ будетъ соединяться съ кислородомъ воздуха и давать воду. По этой причинѣ въ колпакообразное пространство заранѣе впускаютъ индифферентный газъ, именно азотъ или углекислый газъ.

Черт. 29.



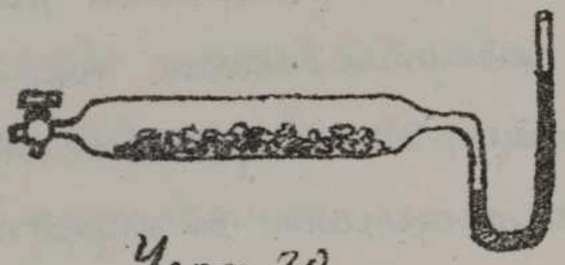
Углекислый газъ пропускаютъ черезъ трубку с и выдѣляющійся водородъ собираютъ черезъ трубку b; онъ будетъ отчасти смѣшанъ съ углекислымъ газомъ. Часть кислорода также будетъ проходить черезъ поры трубки; но гораздо меньшее количество, чѣмъ водорода, а именно объемъ кислорода будетъ въ 4 раза меньше объема водорода проходящаго черезъ нее. Выдѣлившійся въ колѣнообразное пространство кислородъ соединяется при нѣкоторомъ охлажденіи съ водородомъ; потому что потребуется на каждый объемъ кислорода только 2 объема водорода; а на каждый объемъ кислорода будетъ проходить черезъ пористыя стѣнки по крайней мѣрѣ 4 объема водорода; потому часть водорода остается свободною и будетъ выдѣляться изъ колѣнообразнаго пространства. Изъ внутренней же трубки будетъ выдѣляться соотвѣтственное количество кислорода, оставшагося отъ разложенія воды. Выдѣляющіеся газы собираютъ отдѣльно въ эвдіометрахъ, наполненныхъ водою разбавленною щелочью, для очищенія газовъ отъ углекислаго газа. Диссоціація подчиняется извѣстнымъ законамъ.

именно, если нагревать сложное тело, способное разлагаться на газы, и дойти до некоторой температуры, когда начинается разложение, то оно не сразу оканчивается ни по времени ни по количеству, для определенной массы вещества, заключенного в определенный объем. Только некоторая доля вещества разлагается, другая же часть остается неизменною. Если температура возвышается, — количество разложенного вещества увеличивается и затем для каждой определенной температуры отвечает при данном объеме свое отношение между разложенным и неразложенным веществом, пока температура не дойдет до той, при которой сложное тело вполне распадается. Этот закон был обнаружен при разложении углекислого кальция $CaCO_3$.

Чистый $CaCO_3$ при нагревании довольно легко разлагается. Разложение его производится в приборе изображенном на чертеже 30.

Берется стеклянная трубка с краном на одном конце и манометром на другом.; Въ ши-

рокую трубку кладется нѣсколько $CaCO_3$ и нагрѣвается. При нагрѣваніи до температуры краснаго каленія 400-500° начинается диссоціація т.-е. нѣкоторое количество $CaCO_3$ разлагается по уравненію



Черт. 30.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

CaO - окисъ кальція - твердое тѣло остается въ трубкѣ. CO_2 же - угольный ангидридъ тѣло газообразное - наполняетъ трубку и производитъ давленіе на ртуть въ манометрѣ. Реакція продолжается нѣкоторое время и затѣмъ если не измѣнять давленіе и температуру - остановится. Для дальнѣйшаго же хода реакціи нужно или уменьшить давленіе или увеличить температуру.

Если повысить температуру, то увидимъ, что дѣйствительно реакція пойдетъ дальше: ртуть въ манометрѣ нѣсколько еще поднимется, но по прошествіи нѣкотораго времени реакція снова

остановится.

Теперь чтобы показать влияние давления на диссоциацию мы оставляя прежнюю температуру, выгоним по возможности быстро, открывъ кранъ а, всю заключающуюся въ приборѣ CO_2. Закрывъ затѣмъ снова кранъ, увидимъ, что реакція пойдетъ дальше до тѣхъ поръ, пока давленіе въ приборѣ не достигнетъ прежняго соотвѣтствующаго и прежней температурѣ; такъ это повторяется всегда. Отсюда видимъ, что всякой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное давленіе, называемое въ этомъ случаѣ диссоціоннымъ (такъ напр. при 440° давленіе = 0 m.m. при 860° = - 85 m.m. при 1040° .... 520 m.m. и т. д. Для одной и той же температуры оно одинаково, какъ бы долго не поддерживалась эта температура. Форма сосуда и количество положеннаго $CaCO_3$ также не имѣетъ вліянія на давленіе, такъ что послѣднее зависитъ исключительно отъ температуры и съ возрастаніемъ ея увеличивается.

Для различных веществ разумно, конечно и диссоциационное давление.

Из этого видно, что полное разложение вещества помощью частных разложений - диссоциаций можно произвести и при значительно низшей температуре, чем обыкновенно, именно для продуктов разложения.

Если бы пожелали произвести полное разложение $CaCO_3$ в замкнутом пространстве то потребовалась бы температура белого каления.

Обратимся теперь к другому соединению водорода и кислорода именно перекиси водорода

Перекись водорода
H_2O_2

Формулу перекиси водорода на основании весовых отношений количеств входящих элементов следовало бы написать HO, но по некоторым соображениям принято писать формулу H_2O_2.

Перекись водорода в большинстве слу-

ев образуется при тихом же условіяхъ какъ и озонъ, но только при избыткѣ воды.
Такъ напримѣръ, если дѣйствовать на перекиси металловъ крѣпкими кислотами, то получается озонъ, если же разведенными то образуется перекисъ водорода.
Перекисъ водорода была открыта французскимъ ученымъ Тенаромъ въ 1818 г.
Обыкновенно перекисъ водорода получаютъ дѣйствіемъ на перекисъ барія разведенной соляной кислотой

$$H_2O + BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2 + H_2O.$$

Изъ уравненія видно, что результатомъ реакціи получаются: вода, перекисъ водорода H_2O_2 и хлористый барій $BaCl_2$; такъ какъ оба послѣднія тѣла растворимы въ водѣ, то ихъ невозможно прямо отдѣлить другъ отъ друга, а надо одинъ изъ нихъ, конечно $BaCl_2$, сдѣлать нерастворимымъ. Для этого приливаютъ раствора сѣрнокислаго серебра Ag_2SO_4; это тѣло не дѣйствуя на перекисъ водорода, реагируетъ съ хлористымъ баріемъ:

Исправление объяснения формулы Жерара. Листъ 7ой стр. 50-51.

Объемное уравнение воды дает: один объем кислорода, соединяясь съ 2 объемами водорода, дают 2 объема водяного пара.

$$1v\,O + 2v\,H = 2v\,H_2O.$$

Весовое уравнение воды: 2n атомовъ водорода соединяясь съ n атомами кислорода дают n частицъ воды

$$2n\,H + n\,O = n\,H_2O.$$

Обозначимъ вѣсъ атома водорода = 1, вѣсъ частицы = M.. Тогда 2n атомовъ H вѣсятъ 2n вѣс. ед., а n частицъ H_2O вѣсятъ nM вѣсовыя един. Такъ какъ, чтобы получить плотность Д частицы H_2O по отношенію къ водороду, надо вѣса равныхъ объемовъ частицы H_2O и водорода раздѣлить, и такъ какъ 2n атом. H и n частицъ H_2O занимаютъ равные объемы, то мы получимъ Д - плотность частицы по отношенію къ водороду если раздѣлимъ nM на 2n. т.е

$$Д = \frac{nM}{2n} \text{ или } \frac{M}{2} = Д \text{ или } M = 2Д.$$

т.е Вѣсъ частицы сложнаго тѣла равенъ двойной плотности, выраженной по отношенію къ водороду.

$BaCl_2 + Ag_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,AgCl$.

получаемыя тѣла: хлористое серебро $AgCl$ и сѣрнокислый барій $BaSO_4$ оба не растворимы въ водѣ и поэтому, отфильтровавъ жидкость, получимъ чистую перекись водорода растворенную въ водѣ.

Для полученія перекиси водорода пользуются также дѣйствіемъ углекислаго газа на чистый гидратъ перекиси барія, для чего въ водѣ разминаютъ этотъ гидратъ, и въ такую воду пропускаютъ быструю струю углекислаго газа. При этомъ образуется углебаритовая соль, въ водѣ не растворимая, и перекись водорода остающаяся въ водномъ растворѣ. Поэтому однимъ только процѣживаніемъ можно получить только одну перекись въ водномъ растворѣ.

Еще проще брать слабый холодный растворъ сѣрной кислоты и прибавлять къ нему почти до насыщенія перекись барія. Здѣсь образуется сѣрнокислый барій не растворимый въ водѣ, который процѣживаніемъ легко удалить изъ водного раствора перекиси водорода.

Свойства H_2O_2.

Перекись водорода есть сильно водная жидкость. Она всегда получается въ водномъ растворѣ. Этотъ растворъ можно концентрировать вымораживаніемъ. Именно если охладить водный растворъ перекиси водорода на нѣсколько градусовъ ниже нуля, то часть воды превратится въ твердое состояніе, а перекись водорода останется въ жидкомъ состояніи. Остальную воду можно удалить помѣстивъ растворъ перекиси водорода подъ колоколъ воздушнаго насоса въ присутствіи вещества сильно поглощающаго влагу - безводной сѣрной кислоты H_2SO_4.

Необходимо замѣтить, что перекись водорода, въ особенности въ концентрированномъ растворѣ и чистомъ видѣ чрезвычайно непостоянны, даже при обыкновенной температурѣ разлагается на кислородъ и воду. Недавнія изслѣдованія показали, что условіе прочности перекиси водорода есть чистота, отсутствіе всякихъ примѣсей.

Когда имѣемъ только водный растворъ перекиси водорода, чистый отъ всякихъ примѣсей, то кипяченіемъ можно получить жидкость содержащую свыше 60% перекиси водорода. Если же кипятить водный растворъ перекиси водорода при уменьшенномъ давленіи, напр. при 66 m.m., то можно получить почти совсѣмъ безводную перекись водорода. Перекись водорода въ чистомъ видѣ представляетъ безцвѣтную, прозрачную, густую жидкость съ характернымъ запахомъ и характернымъ вкусомъ, непріятнымъ, металлическимъ.

Самая естественная реакція перекиси водорода есть реакція окисленія такъ какъ въ перекиси водорода одинъ атомъ кислорода связанъ весьма слабо и потому легко передается такимъ тѣламъ, которыя имѣютъ къ нему болѣе сильное сродство. Что кислородъ свободный дѣйствуетъ менѣе энергичнымъ образомъ чѣмъ перекись водорода, объясняется тѣмъ, что

частица кислорода состоит изъ двухъ атомовъ связанныхъ между собою болѣе прочно, чѣмъ кислородъ въ перекиси водорода. Вслѣдствіе этого свойства перекись водорода, его употребляютъ для бѣленія, потому что бѣленіе основано на окисленіи примѣсей клѣтчатки, которая сама по себѣ бѣла.

Перекись водорода окисляетъ рядъ веществъ, которыя чистый кислородъ окисляетъ тяжке. Напр.. если пропускать черезъ перекись водорода сѣрнистый ангидридъ SO_2, то получается сѣрная кислота.

$$H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4.$$

При этомъ реакція происходитъ такъ. Перекись водорода, разлагаясь переводитъ SO_2 въ высшую степень окисленія SO_3, которая съ водою даетъ H_2SO_4.

Черный сѣрнистый свинецъ PbS перекись водорода превращаетъ въ бѣлый сѣрнокислый $PbSO_4$.

На этомъ дѣйствіи перекиси водорода осно-

бывается от применения к открытию старых масляных картин. В масляных красках обыкновенно находится подмалевок свинцовых белил. Из-за масляных красок во многих случаях темнеют по прошествии времени. Это зависит от сернистого водорода, заключающегося в воздухе и действующего на свинцовые белила. При этом образуется сернистый свинец - тело черного цвета. Подмалевок черной краски затемняет остальные. Обрабатывая картину с разными предосторожностями раствором перекиси водорода, превращают черный сернистый свинец в белую сернокислую соль и краски выступают, потому что исчезает затемняющее их черное вещество.

Перекись водорода под влиянием некоторых веществ разлагается прямо. Если в перекись водорода внести некоторые металлы, то она разлагается по

уравнению.

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

а металлъ самъ по себѣ остается неизмѣненнымъ.

Другой разрядъ явленій происходящихъ въ присутствіи перекиси водорода еще болѣе замѣчательные. Именно перекись водорода въ присутствіи многихъ тѣлъ содержащихъ кислородъ, выдѣляетъ кислородъ не только свой собственный но и кислородъ вещества тѣхъ, которыя приведены съ нею въ прикосновеніе, т.е. содѣйствуя выдѣленію изъ нихъ кислорода, т.е возстановляющимъ образомъ, такъ напр. Ag_2O переходитъ въ Ag_2, марганцово-каліевая соль $KMnO_4$ въ MnO_2.

Всѣ эти реакціи можно объяснить слѣдующимъ образомъ. Какъ Ag_2O такъ и H_2O_2 содержатъ по одному атому кислорода не прочно-связанному. Въ свободномъ же кислородѣ имѣемъ частицу, въ которой атомы кислорода связаны очень прочно.

Объ этой прочности мы можемъ судить по степени нагрѣванія хлористаго газа для образованія воды. Вслѣдствіе того, что частицы свободнаго кислорода представляютъ болѣе прочное соединеніе чѣмъ Ag_2O, H_2O_2 и т.п., то стремленіе непрочно связанныхъ атомовъ кислорода въ этихъ соединеніяхъ образовать частицу, превышаетъ сродство кислорода въ соединеніяхъ Ag_2O, H_2O_2 и др. и эти послѣднія соединенія разлагаются выдѣляя свободный О
Присутствіе малыхъ количествъ перекиси водорода доказывается многими реакціями Между ними дѣйствіе перекиси водорода на хромовую кислоту въ присутствіи эѳира весьма характерно. Перекись водорода, дѣйствуя на ангидридъ хромовой кислоты – CrO_3 – тѣло темно краснаго цвѣта – превращаетъ его, въ высшую степень окисленія Cr_2O_7, имѣющую темносиній цвѣтъ и растворимую въ эѳирѣ.
Такой эѳирный растворъ довольно постоянен

а потому для открытия перекиси водорода смачивают испытываемую жидкость с эфиром, и прибавляют нѣсколько капель раствора хромовой кислоты. При взбалтывании эфиръ растворяетъ образующуюся высшую степень окисленія хрома Cr_2O_7 и пріобрѣтаетъ синій цвѣтъ.

Окислы.

Кислородъ соединяется со всѣми элементами за исключеніемъ фтора. При этомъ съ большинствомъ изъ элементовъ онъ соединяется прямо. Прямо его соединить нельзя: съ благородными металлами, съ которыми онъ даетъ непрочныя, съ углеродомъ кислородъ тоже прямо нельзя соединить, но соединенія кислорода съ углеродомъ очень прочны.

Соединенія кислорода съ элементами вообще называются **окислами.**

Съ нѣкоторыми элементами кислородъ даетъ только по одному соединенію, напр.

с Zn даетъ только ZnO

Al ——— Al_2O_3

Съ водородомъ, мы видѣли, кислородъ даетъ два соединенія. H_2O – водy и H_2O_2 – перекись водорода.

Съ нѣкоторыми элементами кислородъ даетъ очень много соединеній. Хорошимъ примѣромъ такихъ элементовъ могутъ служить изъ металлоидовъ азотъ, кислородныя соединенія котораго: N_2O

NO.

N_2O_3

N_2O_4

N_2O_5

N_2O_7

изъ металловъ марганецъ. главнѣйшія кислородныя соединенія котораго:

MnO

Mn_2O_3

MnO_2

Mn_2O_7.

Тѣ соединенія. которыя содержатъ меньше

кислорода называются низшими окислами по отношению къ другимъ содержащимъ болѣе кислорода, называемымъ высшими. Низшія соединенія закисей, = окисей, и промежуточная между ними закись - окись, высшія - перекисей и ангидриды.

Давая эти названія руководятся не относительнымъ содержаніемъ кислорода, а нѣкоторыми химическими свойствами окисловъ.

Закись и окись способны соединяться съ ангидридами кислотъ давать соли. Если низшій окисель при обработкѣ кислотою не даетъ соли, а распадается на металлъ и болѣе богатый кислородомъ металлъ, то такой окисель называется недокисью.

Перекисью называется такой окисель который ни съ основаніями, ни съ кислотами солей не даетъ.

Ангидридами называются окисли, дающія съ основаніями соли.

Въ окислахъ элементовъ наблюдается разни-

ца между окислами металловъ и металло-
идовъ. Въ окислахъ разница между металлами
и металлоидами выступаетъ гораздо рѣзче
чѣмъ въ элементахъ. Окислы металлоидовъ
хотя и даютъ соединенія между собою, однако
эти соединенія гораздо менѣе прочныя чѣмъ со-
единенія окисловъ металловъ и металлоидовъ. Если мы
возьмемъ напр. окисель кальція или извести и
станемъ приводить въ прикосновеніе съ окисла-
ми металлоидовъ, то происходитъ весьма легко
соединеніе. Такъ напримѣръ окисъ кальція съ
окисломъ фосфора, то происходитъ соединеніе
съ большимъ выдѣленіемъ тепла. Если грѣть
накаленные куски извести станемъ пропускать
пары сѣрнаго ангидрида, получающагося при
соединеніи сѣрнистаго газа съ кислородомъ, то
эти пары поглощаются известью и образует-
ся вещество называемое сѣрноизвестковой солью
или гипсомъ.

Окисли металловъ называются **основными окис-
лами** или **основаніями.** Общеизвѣстнымъ
представителемъ ихъ можетъ служить известь.

Окислы металлоидовъ, способные соединяться съ основаніями называются **ангидридами кислотъ** или **кислотными окислами.**

Какъ основные окислы напр. Na_2O, такъ и кислотные, напр P_2O_5 способны давать съ водою гидраты:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

$$P_2O_5 + H_2O = 2PHO_3$$

Гидраты кислотныхъ окисловъ называются **кислотами**, гидраты же основныхъ окисловъ — **основаніями.**

Нѣкоторые основные окислы, образуя гидраты, соединяются съ водою очень энергично напр. окислы K, Na, Ba и др., подобно кислотнымъ окисламъ, другіе же основные окислы, напр окислы серебра, ртути и т.п. гидратовъ вовсе не даютъ.

Основанія съ основаніями, и кислоты съ кислотами не вступаютъ во взаимодѣйствіе. Основанія же съ кислотами вступаютъ во взаимодѣйствіе, продуктомъ котораго являются соли.

Кислоты обладают кислым вкусом, если растворимы в воде (и слюне, потому что тогда только они могут действовать на нервы вкуса). Уксус, например, имеет кислый вкус именно от того, что в нем заключается уксусная кислота, в воде растворимая. Но должно замечать, что не одни простые тела способны давать ангидриды кислот, а следовательно и кислоты; есть много сложных тел, которые при своем окислении и соединении с водою также дают кислоты. Но должно не забывать, что не все ангидриды кислот способны прямо или косвенно соединяться с водою и образовать прочные соединения так ангидрид кремневой кислоты не растворяется в воде и не образует с ней прочного соединения или гидрата. Кроме кислого вкуса растворимые кислоты или кислотные гидраты обладают отличительною способностью изменять синий цвет некоторых рас-

тительныхъ красокъ въ красный. Въ этомъ отношеніи особенно замѣчателенъ и часто употребляется **лакмусъ** - синяя краска. Она даетъ синій настой съ водою. Этотъ синій настой отъ прибавленія **кислоты** краснѣетъ. Бумага окрашенная лакмусомъ или, что еще лучше, пропускная или неклеенная бумага, пропитанная растворомъ лакмуса, употребляется обыкновенно для открытія присутствія кислоты. Такая бумажка, нарѣзанная на полосы, носитъ названіе **реагентной** бумажки. Всѣ кислоты разлагаютъ съ шипѣніемъ углекислыя соли. Дѣйствіе кислотъ на мѣль служитъ характерной реакціей кислотъ. Если облить мѣль кислотой, то происходитъ шипѣніе и обильное выдѣленіе углекислаго газа.

Основныя окиси, соединяясь съ водою, даютъ гидраты, изъ которыхъ однако весьма немногіе растворимы въ водѣ. Тѣ, которые растворяются въ водѣ, обладаютъ щелочнымъ вкусомъ т.е. вкусомъ, свойствен-

ными щелоки или отвары золы. Их зо-
вут щелочами. Мыльная вода, содержа-
щая в себе, между прочим, растворы та-
ких гидратов, имеет весьма известный
вкус, свойственный щелочам. Щело-
чи кроме того обладают свойством воста-
новлять красный цвет лакмусовой бу-
маги, полученный через действие на лак-
мусовую бумагу кислоты, в синий.
Щелочи кроме того на мыль не дей-
ствуют и окрашивают желтый
пигмент, называемый куркумой, на
который кислоты не действуют в
бурый цвет.
Кислоты реагируют весьма энергично
с основаниями. Продуктом их взаи-
модействия является соль. Характер-
ным признаком образования солей, явля-
ется образование при этом воды.

$$NHO_3 + NaOH = NNaO_3 + H_2O.$$

Соли не имеют общих характерных
признаков как основания и кислоты.

Вкусъ однихъ солей бываетъ соленый, другихъ горькій и т.д. Соли не имѣютъ общаго характернаго для нихъ вкуса. Вкусъ ихъ зависитъ отъ состава самихъ солей и потому бываетъ самый разнообразный. Вообще соль по своему составу есть кислота, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ.

Въ окислахъ наблюдается такое различіе химическаго сродства какъ и въ элементахъ. Какъ элементы, обладающіе болѣе сильнымъ сродствомъ, вытѣсняютъ другіе, обладающіе меньшимъ сродствомъ, такъ и болѣе сильныя кислоты вытѣсняютъ болѣе слабыя.

Когда-то думали, что характернымъ признакомъ кислотъ есть присутствіе въ нихъ кислорода, и кислородъ назвали кислотородящимъ или кислородомъ и отъ этого – кислый и γεννάω-рождаю.

Однако это предположеніе невѣрно.

Есть кислоты, которыя не содержатъ вовсе кислорода, но, несмотря на это, принадлежатъ къ числу очень сильныхъ, напримѣръ H.Cl.

Съ другой стороны окислы металлоидовъ въ отсутствіи воды, кислотными свойствами не обладаютъ. напр. сѣрнистый ангидридъ SO_2 – газъ растворимый въ водѣ, даетъ съ водою гидратъ- сѣрнистую кислоту. Въ отсутствіи же воды нельзя обнаружить кислотныхъ свойствъ сѣрнистаго ангидрида SO_2.

Въ силу этого не кислорода, а водорода присутствіе въ кислотахъ, нужно считать характернымъ признакомъ кислотъ потому что только въ присутствіи воды обнаруживаются характерныя свойства кислотъ. Однако нѣкоторой роли кислорода при образованіи кислотъ нельзя отрицать.

Теперь перейдемъ къ описанію другихъ элементовъ. При этомъ будемъ распредѣ-

лять для удобства изученія элементы по группамъ и начнемъ изученіе съ той группы, въ которой металлоидныя свойства ръзче всего выступаютъ. На первомъ планѣ мы встрѣчаемся съ группой галоидной, принадлежащіе къ которой элементы названы галогенами или **солеродами** по причинѣ способности этихъ элементовъ образовать съ металлами солеобразныя соединенія.

Группа галоидная состоитъ изъ слѣдующихъ четырехъ элементовъ:

Фторъ	Fl или F	— 19
Хлоръ	Cl	35,5
Бромъ	Br	80
Іодъ	J	127.

Вся эта группа является представителемъ металлоидовъ. Въ элементахъ этой группы выступаетъ всего ръзче металлоидный характеръ и элементы этой группы съ наибольшею энергіею соединяются съ металлами.

Всѣ элементы этой группы даютъ съ другими элементами соединенія весьма сходныя между собою.

Всѣ элементы эти - газы. Съ водородомъ соединяются очень энергично съ выдѣленіемъ большого количества тепла, образуя совершенно однообразныя соединенія: ClH, FH, BrH и JH.

Въ виду сходства въ соединеніяхъ этихъ элементовъ, мы для облегченія ихъ изученія, разсмотримъ сначала свойства каждаго элемента въ отдѣльности, а потомъ ихъ соединенія.

Начнемъ разсмотрѣніе свойствъ элементовъ этой группы съ элемента наиболѣе распространеннаго изъ нихъ въ природѣ, именно съ Хлора.

Хлоръ.

Cl

35,5.

Этотъ элементъ обладаетъ очень силь-

нымъ средствомъ ко многимъ элементамъ, не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи, а только въ химическомъ соединеніи преимущественно съ металломъ натріемъ, въ видѣ хлористаго натрія NaCl (поваренной соли), а слѣдовательно весьма распространенъ.

Для полученія хлора служитъ обыкновенно водородное его соединеніе, хлористоводородная кислота, извѣстная въ продажѣ подъ именемъ соляной кислоты. Для выдѣленія хлора изъ этого соединенія въ свободномъ состояніи, нужно только химически связать водородъ и перевести его въ какое либо не газообразное соединеніе. Съ этою цѣлью можно воспользоваться сильнымъ средствомъ водорода къ кислороду и направить химическій процессъ такъ, какъ указано въ слѣдующемъ уравненіи:

$$2HCl + O = Cl_2 + H_2O.$$

Дѣйствительно при пропусканіи смѣси газообразной кислоты и атмосфернаго воз-

духа через раскаленные кирпичи, хлор получается в большом количестве. Полученный этим путем хлор содержит значительную примесь азота из атмосферного воздуха, вследствие чего способ этот не применялся в тех случаях, когда необходимо иметь чистый хлор.

Гораздо лучше пользоваться соединениями кислорода и притом такими, которые содержат его не прочно связанным. Наиболее пригодны для этого перекиси. Большинство металлических окислов при обработке их соляной кислотой вступают с нею в двойное разложение с образованием воды и соответствующего окисла хлористого соединения, напр. из перекиси марганца и соляной кислоты образуются четыреххлористый марганец и вода:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O.$$

Но четыреххлористый марганец соединение весьма непостоянное и разлагается в момент своего образования на дву-

хлористый марганец и свободный хлор:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

В России так как соляная кислота довольно дорога, получают хлор действуя на смесь перекиси марганца и поваренной соли несколько разведенной серной кислотой.

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Реакцию эту можно разложить на два процесса. Сначала действием серной кислоты на поваренную соль выделяется хлористоводородная кислота.

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

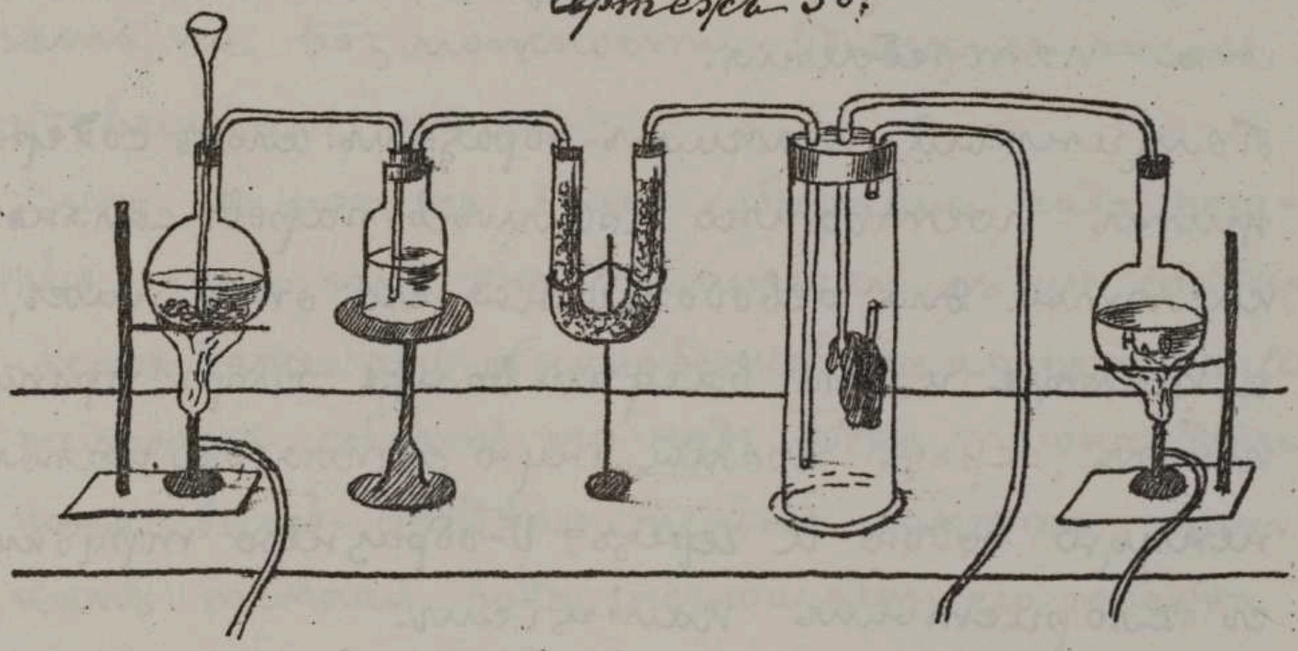
которая затем в присутствии другой частицы серной кислоты разлагает перекись марганца.

$$MnO_2 + H_2SO_4 + 2HCl = MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

Получение хлора по первому способу производится удобнее всего, обливая в объемистой колбе (черт. 30), снабженной изогнутой предохранительной трубкою, истолченную перекись марганца таким

количеством продажной соляной кисло=
ты, чтобы колба была наполнена сли=

Чертежъ 30.



вою приблизительно до половины. Какъ
скоро перекисъ марганца равномѣрно
смочится соляною кислотою, что легко
достигаютъ поворачиваніемъ колбы,
слышенъ слѣдъ нагрѣваютъ. Реакція на=
чинается уже при обыкновенной темпе=
ратурѣ, а слабое нагрѣваніе только
способствуетъ ей. Верхняя часть кол=
бы наполняется зеленовато желтымъ
газообразнымъ веществомъ, который
вытѣсняетъ мало по малу болѣе лег=

кій атмосферный воздухъ и по газоотводной трубкѣ, вставленной въ горлышко колбы помощью каучуковой пробки, достигаетъ мѣста потребленія.

Полученный такимъ образомъ хлоръ содержитъ постоянно примѣсь паровъ соляной кислоты. Для освобожденія его отъ нихъ, а также и для высушиванія хлоръ пропускаютъ, черезъ промывную стклянку, наполненную водою и черезъ U-образную трубку съ хлористымъ кальціемъ.

Свойства хлора.

Хлоръ есть зеленовато желтый газъ съ сильнымъ характернымъ запахомъ. Удѣльный вѣсъ его 2,45. При –40° или при обыкновенной температурѣ подъ давленіемъ около 10 атмосферъ онъ сгущается въ темножелтую жидкость. При вдыханіи, даже въ малыхъ количествахъ, хлоръ раздражаетъ дыхательные органы, воспаляетъ слизистую оболочку и производитъ вѣльдствіе этого кашель. Вдыханіе его въ боль-

ничтожных количествах очень вредно и поэтому при обращении съ хлоромъ необходимо принимать предосторожности и избегать, по возможности, вдыхания этого ядовитаго газа.

Хлоръ не можетъ быть собираемъ надъ ртутью, такъ какъ онъ химически съ нею соединяется даже при обыкновенной температурѣ. Если желаютъ собрать его надъ водою, то она должна быть предварительно нагрѣта, такъ какъ теплая вода поглощаетъ его гораздо менѣе нежели холодная. Если желаютъ наполнить сосудъ сухимъ газообразнымъ хлоромъ, то опускаютъ просто газопроводную трубку до самаго дна его. (черт 30). Входящій сухой хлоръ поднимается постепенно снизу вверхъ и, будучи удѣльно тяжелѣе, вытѣсняетъ изъ стклянки атмосферный воздухъ, что ясно можно видѣть по зеленовато-желтому окрашиванію нижней части стклянки, тогда какъ верхняя ея часть остается еще безцвѣтною. Пропусканіе хлора

продолжают до тѣхъ поръ пока все содержимое стклянки не будетъ казаться равномѣрно окрашеннымъ зеленовато-желтымъ цвѣтомъ и когда можно предположить, что уже весь воздухъ вытѣсненъ хлоромъ.

Въ водѣ хлоръ растворяется въ большемъ количествѣ, нежели кислородъ. Одинъ объемъ воды поглощаетъ при обыкновенной температурѣ 2½ объема хлора, а при 0° гораздо большее количество. При этой температурѣ хлоръ образуетъ съ водою молекулярное соединеніе $Cl_2.10H_2O$.

Химическія свойства хлора.

Хлоръ обладаетъ весьма сильнымъ сродствомъ ко многимъ тѣламъ. Онъ соединяется со многими (тѣлами)-металлами уже при обыкновенной температурѣ. Если тонкую листовую мѣдь (сусальное золото) или измельченную въ порошокъ металлическую сурьму бросить въ стклянку наполненную сухимъ хлоромъ, то частички металла сгораютъ весьма яркимъ пламенемъ.

Весьма сильно также сродство хлора к водороду. Смесь обоих газов при действии прямых солнечных лучей сильно взрывает. Такое сродство хлора к водороду проявляется даже над соединениями последнего; хлор разлагает почти весь водородистые соединения, отнимая у них водород. Так он разлагает воду, образуя хлористый водород и кислород:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Если цилиндр наполненный хлорною водою, опрокинутый в воду подвергать действию прямого солнечного света, то в короткое время мы заметим выделение пузырьков газа, собирающихся в верхней части цилиндра - это кислород.

Красящия органическия вещества - растительныя пигменты - действием влажнаго хлора обесцвечиваются. Так цветной синий цвет раствора индиго или лакмуса хлорною водою вполне уничтожается; ярко окрашенные цвета в влажном хлоре скоро бледнеют (черт. 30). На этом свойстве осно-

бывается применение хлора для бъленія тканей.

Бълящая способность хлора проявляется въ большинствѣ случаевъ только въ присутствіи воды; она обусловливается окисляющимъ дѣйствіемъ кислорода, выдъленнаго хлоромъ изъ воды. Свободный кислородъ не измѣняетъ красящія вещества, но въ состояніи выдъленія (in statu nascendi) кислородъ, подобно нѣкоторымъ другимъ тѣламъ, дѣйствуетъ гораздо энергичнѣе.

Бромъ

Br

80.

Бромъ несомнѣнно въ природѣ находится въ меньшемъ количествѣ чѣмъ хлоръ, но распространеніе его приблизительно такое же. Въ природѣ онъ встрѣчается въ соединеніи съ натріемъ, какъ спутникъ хлористаго натрія, но всегда въ незначительномъ количествѣ. Кромѣ того онъ находится въ морской водѣ и во мно-

ихъ минеральныхъ источникахъ. Въ минеральномъ царствѣ онъ распространенъ въ видѣ бромистаго серебра. Въ послѣднее время онъ найденъ въ соединеніи съ каліемъ, какъ примѣсь къ такъ называемой съѣдобной стассфуртской соли.

Бромъ получается подобно хлору дѣйствіемъ сѣрной кислоты на бромистый натрій. Полученіе брома въ большихъ количествахъ производится слѣдующимъ образомъ. Воду содержащую хлористый и бромистый натрій подвергаютъ испаренію. При этомъ выкристаллизовывается сначала чистый хлористый натрій, а въ разсолѣ называемомъ маточнымъ остается часть NaCl, NaBr и т.п. Такъ какъ эти маточные разсолы удерживаютъ постоянно въ растворѣ часть хлористыхъ металловъ, а растворимыя бромистыя соединенія, каковы бромистый калій и натрій разлагаются сѣрной кислотой легче и прежде хлористаго калія и натрія, то къ смѣси ихъ прибавляютъ (вмѣсто съ перекисью марганца) сѣрной

кислоты только въ такомъ количествѣ, какое необходимо для разложенія бромистыхъ соединеній. Такимъ образомъ получается только одинъ бромъ.

Свойства

Бромъ представляетъ темную бурокрасную жидкость около 3. удѣльнаго вѣса, почти непрозрачную даже въ тонкихъ слояхъ. Кипитъ при 63°, испаряется уже при обыкновенной температурѣ въ такой степени, что капля брома, помѣщенная въ объемистый пустой баллонъ, тотчасъ же наполняетъ его желтовато-краснымъ газомъ. – Бромъ растворяется въ водѣ подобно хлору но въ меньшей степени; растворъ этотъ краснобураго цвѣта и носитъ названіе бромной воды.

На холоду ниже 4° бромъ химически соединяется съ водою, образуя съ нею подобно хлору молекулярное соединеніе $Br_2.10H_2O$., которое разлагается только при температурѣ выше 15°, слѣдовательно, постояннѣе аналогичнаго соединенія хлора.

Въ химическомъ отношеніи бромъ выказываетъ большое сходство, почти тождество съ хлоромъ. Замѣченныя между ними различія происходятъ только вслѣдствіе меньшаго химическаго сродства брома, сравнительно съ хлоромъ. Отличіе это выражается особенно рѣзко въ отношеніи брома къ водороду. Какъ ни велико сродство брома и водорода и какъ легко ни превращаются при нагрѣваніи ~~до~~ 300-400° смѣсь паровъ брома и водорода въ бромистый водородъ, тѣмъ не менѣе солнечный свѣтъ и даже прямые солнечные лучи не въ состояніи произвести химическаго соединенія обоихъ газовъ.

Меньшая степень сродства брома выражается также и въ томъ, что онъ вытѣсняется хлоромъ изъ большинства своихъ соединеній.

Напр. Если къ раствору бромистаго калія прилить хлорной воды, то бромъ вытѣсняется, что обнаруживается бо́льшей чистотой цвѣта жидкости.

Іодъ.

J.

127.

Іодъ подобно хлору и брому встрѣчается въ природѣ не въ свободномъ состояніи, а только въ соединеніи съ металлами. Іодистый натрій почти всегда сопровождаетъ поваренную соль, но постоянно въ ничтожномъ количествѣ. Болѣе въ минеральныхъ водахъ которыя сравнительно богаты іодистымъ натріемъ, іода находится столь малое количество, что содержаніе его не можетъ быть опредѣлено безъ предварительнаго концентрированія воды выпариваніемъ.

Морская вода гораздо бѣднѣе іодистымъ натріемъ, но, несмотря на это, она доставляетъ намъ все таки большую часть іода. Такое полученіе было бы не выгодно, если бы пришлось пользоваться непосредственно морскою водою. Но растенія въ моряхъ водоро-

роли жадно поглощают изъ морской воды іодъ и концентрируютъ его въ себѣ. Въ водоросли эти собираются во время отлива, складываются на берегу, высушиваются и сжигаются, при чемъ оставляютъ золу столь богатую іодистымъ натріемъ, что съ избыткомъ оплачиваютъ трудъ извлеченія изъ нея іода помощью химическихъ процессовъ.

Въ послѣднее время іодъ былъ найденъ въ соединеніи съ каліемъ въ Стассфуртскихъ соляныхъ копяхъ.

Зола морскихъ растеній содержитъ кромѣ іодистаго натра, также хлористый и бромистый натръ.

Пріемъ добыванія іода изъ маточнаго раствора, остающагося послѣ кристаллизаціи изъ водныхъ растворовъ золы морскихъ растеній большей части соды и поваренной соли, основывается на томъ, что іодъ обладаетъ наименьшей энергіей изъ остальныхъ галоидовъ. и подобенъ пріему добыванія брома. Именно, этотъ пріемъ

состоитъ въ томъ, что къ маточнымъ растворамъ прибавляютъ перекиси марганца и сѣрной кислоты въ такомъ количествѣ, что только одинъ іодистый натръ разлагается сѣрной кислотою, какъ наименѣе прочное изъ (Фуц) всѣхъ галоидныхъ соединеній.
Въ послѣднее время предпочитаютъ употреблять упрощенный способъ добыванія іода, именно, не прибѣгая къ количественному анализу солей, заключающихся въ данномъ маточномъ растворѣ, способъ, основанный на характерныхъ признакахъ іода, 1) на меньшей прочности іодистыхъ солей, чѣмъ солей хлора и брома, 2) на особомъ цвѣтѣ паровъ іода. Способъ этотъ очень простъ и состоитъ въ слѣдующемъ: обрабатываютъ при нагрѣваніи маточный растворъ хлоромъ. Хлоръ, реагируя съ наименѣе прочнымъ соединеніемъ, заключающимся въ маточномъ растворѣ, именно съ іодистымъ натріемъ, вытѣсняетъ іодъ, который выдѣляется въ видѣ паровъ темнофіолетоваго цвѣта. Когда

весь почти іодъ выдѣлится, на что указываетъ исчезновеніе характернаго цвѣта паровъ іода, процѣживаніе хлора въ магнезіальный растворъ прекращаютъ.

Свойства Іода.

Іодъ - твердое кристаллическое тѣло, темно-сѣраго цвѣта съ сильнымъ металлическимъ блескомъ. Онъ хрупокъ и легко растирается въ порошокъ почти чернаго цвѣта; обладаетъ характернымъ запахомъ непріятнымъ. При 107° плавится въ темно-бурую жидкость, кипитъ при 180° и перегоняется.

Способность іода кристаллизоваться настолько сильна, что при охлажденіи іодныхъ паровъ, стѣнки сосуда покрываются безчисленными мелкими блестящими кристаллами, ромбической формы. Кипитъ Іодъ при 180°, образуя паръ темно-фіолетоваго цвѣта. Іодъ при обыкновенной температурѣ испаряется довольно замѣтно съ выдѣленіемъ паровъ, а при сохраненіи его въ за-

крытомъ сосудѣ возгоняется и осаждается правильными кристаллами на болѣе холодныхъ частяхъ стѣнокъ.

Въ водѣ іодъ растворяется съ желтобурымъ окрашиваніемъ нѣсколько менѣе нежели хлоръ и бромъ, обладаетъ острымъ непріятнымъ (~~запахомъ~~) вкусомъ, ядовитъ и окрашиваетъ кожу въ желтый или бурый цвѣтъ. Алкоголь, эѳиръ и хлороформъ служатъ хорошими растворителями для іода. Алкоголѣвый растворъ іода темнобураго цвѣта. Онъ употребляется часто въ медицинѣ. Замѣчательно, что іодъ, растворяясь въ нѣкоторыхъ жидкостяхъ, съ которыми не образуетъ соединеній, образуетъ растворъ, окрашенный въ цвѣтъ паровъ іода. Такъ напримѣръ растворъ іода въ хлороформѣ и въ сѣрнистомъ углеродѣ темнофіолетоваго цвѣта. Іодъ ни въ какомъ другомъ случаѣ, кромѣ пара, не встрѣчается окрашеннымъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Химическія свойства Іода совершенно подо-

быть свойствамъ хлора и брома. Энергія же его слабѣе даже энергіи брома, не говоря уже объ энергіи хлора. Напр. если прилить къ раствору іодистаго калія хлорной воды, то произойдетъ выдѣленіе свободнаго іода побурѣніе жидкости, отъ ехо-днее съ тѣмъ, которое происходитъ, если къ раствору бромистаго калія ВгК прилить хлорной воды. Іодъ можно въ данномъ случаѣ отличить отъ брома слѣдующимъ образомъ: Если прилить туда хлороформа, то іодъ растворится и хлороформъ окрасится при большомъ количествѣ іода въ фіолетовый цвѣтъ а при маломъ въ свѣтло-розовый. Это окрашиваніе хлороформа іодомъ легко замѣтить, потому что хлороформъ, какъ жидкость болѣе тяжелая, чѣмъ вода, упадетъ на дно.
Съ металлами іодъ соединяется обыкновенно только при нагрѣваніи. Соединеніе іода съ водородомъ происходитъ гораздо труднѣе чѣмъ для брома. Для соединенія іода съ

водородом требуется очень сильное нагрева-ние и при этом соединение происходит только отчасти. Почти при той же температуре как соединение иода с водородом происходит и прямо противоположное, двойственное разложение иодистого водорода HI на иод и водород.

Самая характерная реакция иода есть его реакция с крахмалом. Жидкий крахмальный клейстер, смешанный с водным раствором иода (с иодной водой) окрашивается темносиним цветом. Это синее вещество, окрашивающее крахмал, есть особый разряд веществ — растворы, называемые неопределенными химическими соединениями, потому что состав его колеблется очень часто. Не настоящая природа его, как химического соединения, обнаруживается тем, что при нагревании до 100° это соединение разрушается, а при охлаждении снова появляется.

Фторъ

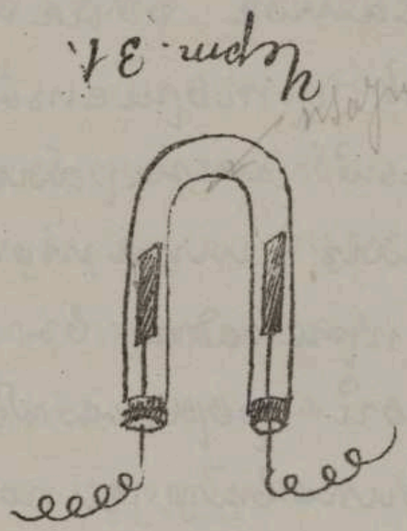
Fl или F

19.

Фторъ есть элементъ довольно замечательный. Не смотря на то, что онъ былъ открытъ давно, только въ послѣднее время былъ получень въ свободномъ состояніи. Всѣ попытки получить свободный фторъ изъ соединеній не удавались, 1) потому что фторъ - элементъ самый энергичный изъ всѣхъ галоидовъ. Химическое сродство его очень большое. Онъ вытѣсняетъ почти всѣ элементы. Вслѣдствіе столь сильной энергіи фтора очень трудно было подыскать элементъ, который обладалъ бы большей энергіей, чѣмъ фторъ. 2). Вторая причина неудачъ - причина чисто внѣшняя. Сосуды, въ которыхъ старались добыть свободный фторъ, состояли изъ стекла и глины. Стекло и глина, какъ извѣстно, представляютъ соединенія кремневой кислоты съ металлами: каліемъ, на-

тріемъ, кальціемъ, алюминіемъ и др.
Фторъ же не только въ свободномъ состоянiи, но и въ своемъ соединеніи съ водородомъ, обладаетъ столь сильнымъ сродствомъ къ кремневой кислотѣ, что очень быстро разрушаетъ всѣ кремневыя соединенія. Если и удавалось, можетъ быть, получать фторъ въ чистомъ видѣ, то не удавалось не только изучить, но и наблюдать свойства фтора, потому что онъ при образованіи моментально вступалъ въ соединеніе съ кремневой кислотой.
Только въ послѣднее время, именно въ 1887 году Муассану удалось заполучить фторъ въ свободномъ состояніи. Именно ему удалось разложить сильнымъ электрическимъ токомъ водородное соединеніе фтора HF на фторъ и водородъ. Но такъ какъ HF есть соединеніе газообразное, которое электризовать неудобно, то Муассанъ бралъ двойную соль KHF_2 съ HF — тѣло твердое. Электролизъ этой соли онъ производилъ слѣдующимъ

образомъ. Онъ бралъ изогнутую трубку (черт 31)



Черт. 31.

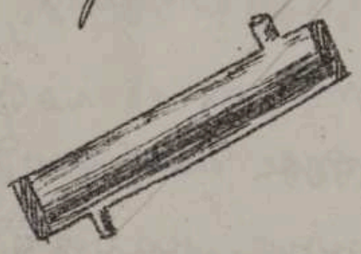
сдѣланную изъ платины, металла, на который ничто почти не дѣйствуетъ. Въ трубку помѣщалъ двойную соль. Въ оба отверстія трубки вплавлялъ по электроду, состоящему изъ ретортнаго угля, соединялъ эти электроды съ сильной гальванической батареей и пропускалъ токъ. Подъ дѣйствіемъ тока фтористый водородъ разлагался и у положительнаго электрода выдѣлялся фторъ, а у отрицательнаго водородъ.

Муассану удалось также наблюдать свойства фтора. Именно наблюдать цвѣтъ и вычислить удѣльный вѣсъ фтора.

Цвѣтъ онъ наблюдалъ слѣдующимъ образомъ. Фторъ, какъ извѣстно, вступ-

чается в природе в соединениях в виде минералов. Самое обычное соединение фтора есть фтористый кальций CaF_2 – прозрачный минерал, называемый плавиковым шпатом и встречающийся в природе в кристаллах пластинчатой формы. Прозрачность чистого плавикового шпата и дала возможность Муассану наблюдать цвет фтора. Для того, чтобы наблюдать цвет фтора он поступал следующим образом. Брал платиновую трубку (черт 32.) с двумя пробками (отростками) закрывал концы ее отборными пластинками сделанными из плавикового шпата. На плавиковый шпат Н не действует. Для наполнения трубки он пользовался значительным

Черт. 32

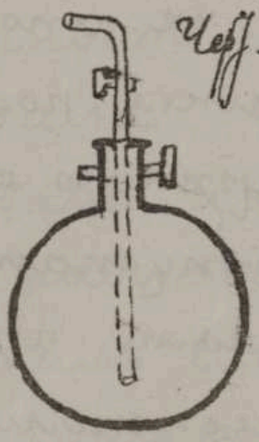


въ солью фтора. Удѣльный вѣсъ его 1,3. Платиновая трубка помѣщалась нѣсколько наклонно. Черезъ нижній тубулусъ пускали въ трубку фторъ. Онъ, проникая въ трубку распространялся тамъ снизу вверхъ пластами. Когда вся трубка наполнилась, на что указывало воспламенение кремнія, помѣщеннаго у отверстія верхняго тубулуса. Прежде чѣмъ пропускать въ трубку фторъ, её наполняли предварительно азотомъ - элементомъ крайне индифферентнымъ для того, чтобы фторъ, входя въ трубку, не вступилъ въ соединеніе съ какимъ нибудь веществомъ, находящимся въ трубкѣ.
Цвѣтъ фтора сходенъ съ цвѣтомъ хлора. Цвѣтъ хлора - зеленовато-желтый т.е большаго оттѣнка зеленаго чѣмъ желтаго, а цвѣтъ фтора наоборотъ. - желто-зеленоватый, т.е желтаго оттѣнка больше чѣмъ зеленаго.

Цвет паров фтора значительно слабее цвета хлора.

Муассан наблюдал удельный вес фтора следующим образом. Брал платиновую фляжку (черт. 33), через пробку которой проходила длинная трубка, доходящая до дна фляжки, снабженная краником. У пробки фляжки тоже был приделан кран, посредством которого можно было сообщать и разобщать внутренность фляжки с атмосферой воздуха. Сначала фляжка наполнялась азотом и взвешивалась. Затем открывались оба крана, наполнялась фляжка фтором, снова закрывались оба крана, и фляжка снова взвешивалась. Затем узнавался вес пустой фляжки, и на основании этих данных Муассан вычислил удельный вес фтора и получил = 1,3. Это немного

Черт. 33



меньше теоретического, который равен 19. Из того факта, что наблюдаемый или удельный вес фтора меньше теоретического, Муассан вывел ошибочное заключение, что атомный вес фтора не 19, а меньше. Если в трубку наполненную фтором впустить воды, то фтор, реагируя с ней отнимет водород, а кислород выделится в виде озона. При этом в трубке можно заметить синее окрашивание. Из этого факта можно заключить то, что Озон темносиняго цвета не только в жидком состоянии, но и в газообразном. ✓

Фтор очень энергично соединяется со всеми элементами кроме кислорода. Наиболее сильное сродство фтор проявляет к кремнию. Он разлагает решительно все кремневые соединения, отнимая у них кремний Si

съ которымъ соединяется даже при низкой температурѣ.

Выше разсмотрѣнные галоидные элементы фторъ, хлоръ, бромъ и іодъ представляютъ поразительную постепенность въ измѣненіи ихъ свойствъ и, что всего замѣчательнѣе постепенность эта находится въ прямой зависимости отъ ихъ удѣльнаго вѣса въ газообразномъ состояніи.

Съ увеличеніемъ удѣльнаго вѣса происходитъ сгущеніе вещества, выражающееся въ уменьшеніи ихъ летучести: фторъ газообразенъ, хлоръ легко сгущается въ жидкость, бромъ при обыкновенной температурѣ жидокъ, а іодъ твердъ.

Постепенное измѣненіе физическихъ свойствъ выражено въ слѣдующей та-

Глицъ.

	Fl.	Cl	Br	J.
Атомный вѣсъ	19	35,5	80	127.
Состояніе при обыкновен. темп.	Газъ	Газъ легко сгущаемый	жидкость	твердое тѣло.
Уд. вѣсъ въ жидкомъ	—	1,3	3	4,5.
Цвѣтъ	Свѣтло желто-зел.	Потемнѣе желто-зел.	Темно-красн.	Почти черн.
Темпер. Плавленія	—	—	-6°	+107°
" кипѣнія	—	-40°	+63°	+180°.

Подобная постепенность замѣчается и въ химическихъ свойствахъ галоидовъ. Химическое сродство къ водороду и къ другимъ металламъ фтора наибольшее, а іода наименьшее. Каждый элементъ вытѣсняется предыдущимъ изъ его растворимыхъ соединеній съ металлами. Замѣчательно, что энергичность сродства (хл) галоидовъ къ кислороду и къ другимъ металлоидамъ прямо противуположна.

(~~Весь галоиды~~)

Водородныя соединенія галоидовъ

Всѣ галоиды даютъ съ водородомъ соединенія одинаковаго типа: фторо водородъ FH, хлороводородъ ClH, бромо водородъ BrH и іодоводородъ JH. т.е одинъ атомъ водорода соединяется съ однимъ атомомъ галоида. Всѣ водородныя соединенія галоидовъ суть газы безцвѣтные, сильно дымящіе на воздухѣ, что объясняется ихъ сильнымъ сродствомъ къ водѣ.

Хлороводородъ ClH.

Добываютъ изъ хлористаго натра (поваренной соли). Если на хлористый натрій NaCl дѣйствовать при нагрѣваніи сѣрной кислотой H_2SO_4, то черезъ двойной обмѣнъ получается хлористый водородъ HCl. Если вести реакцію при сильномъ нагрѣваніи, то её можно изобразить

так:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Если же нагрѣваніе не очень сильно или если реакція происходитъ при обыкновенной температурѣ, то она бываетъ неполная такъ какъ образуется побочный продуктъ кислый сѣрнокислый натръ, и реакцію для этого случая можно изобразить такъ:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

Если же кислый сѣрнокислый натръ $NaSO_4$ нагрѣть хлористымъ натріемъ сильно, то произойдетъ полное замѣщеніе водорода въ сѣрной кислотѣ металломъ натріемъ.

Этотъ вышеупомянутый способъ добыванія хлористаго водорода изъ соединеній хлора есть обычный и притомъ единственный.

Свойства хлороводорода.

Хлористый водородъ есть безцвѣтный газъ.

Онъ образуется непосредственнымъ соединеніемъ хлора съ водородомъ съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла. даже со взрывомъ, если смѣсь приблизительно равныхъ объемовъ этихъ газовъ предоставить дѣйствію прямыхъ солнечныхъ лучей или пропустить черезъ нея электрическую искру. Мгновенное соединеніе хлора съ водородомъ со взрывомъ происходитъ только тогда, когда оба газа были смѣшаны приблизительно въ равныхъ объемахъ.

Хлористый водородъ встрѣчается въ природѣ между прочими газообразными выдѣленіями вулкановъ. Находится въ свободномъ состояніи онъ также въ нашемъ желудочномъ сокѣ и его присутствіе необходимо для хорошаго пищеваренія.

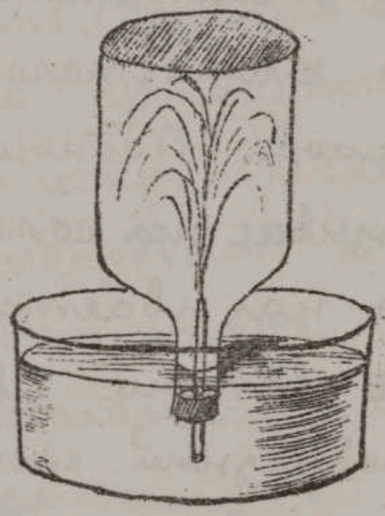
При 10°C подъ давленіемъ 40 атмосферъ хлороводородъ сжижается въ жидкость удѣльнаго вѣса 1,3.

Химическія свойства.

Самое выдающееся свойство хлористаго водорода есть его громадное сродство къ водѣ. Одинъ объемъ воды растворяетъ при обыкновенной температурѣ до 450 равныхъ объемовъ хлористаго водорода, а при 0° до 500 объемовъ. Водный растворъ хлороводорода называется соляной кислотой. Кислотою онъ называется потому что онъ обладаетъ всѣми свойствами кислотъ. Газообразный хлороводородъ тоже кислота, но употребленіе его въ газообразномъ состояніи неудобно, а потому въ практикѣ употребляютъ только водный растворъ хлороводорода. Громадное сродство хлороводорода къ водѣ можно показать на слѣдующемъ опытѣ. Берутъ стклянку (черт 34): Наполняютъ её хлористо водородомъ газомъ, закрываютъ пробкой, черезъ которую проѣзжаетъ небольшая стеклянная трубочка и опускаютъ стклянку пробкой

въ чашку съ водой. Вода быстро поднимается по трубкѣ и бьетъ въ стклянкѣ фонтаномъ, вслѣдствіе ~~этого, что~~

Черт. 34

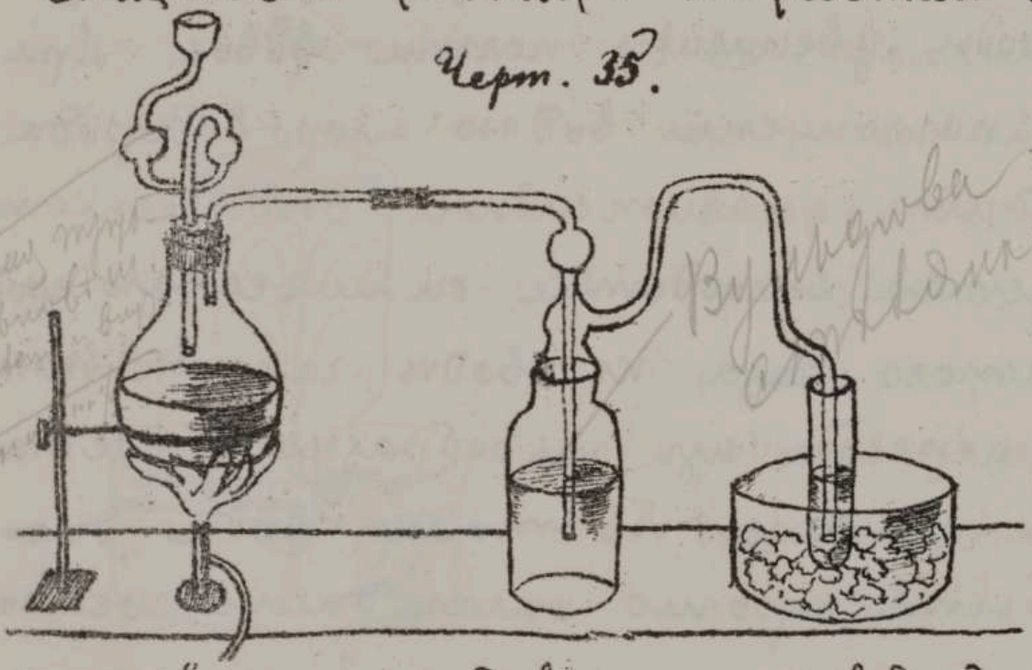


въ стклянкѣ сильно уменьшится давленіе вслѣдствіе громаднаго растворенія хлористоводороднаго газа въ водѣ. Для того, чтобы показать кислотныя свойства водного раствора хлороводорода, воду предварительно окрашиваютъ лакмусомъ въ синій цвѣтъ. Вода, окрашенная лакмусомъ въ синій цвѣтъ, войдя въ стклянку, окрасится подъ дѣйствіемъ растворившагося въ ней хлороводорода въ красный цвѣтъ. При этомъ раствореніи хлороводорода въ водѣ, объемъ воды увеличится, и тѣмъ ниже температура, тѣмъ больше хлороводорода раство-

рится -въ водѣ, а слѣдовательно и тѣмъ сильнѣе увеличится объемъ. При полномъ насыщеніи воды хлороводородомъ при° объемъ воды увеличится почти вдвое. При этомъ поглощеніи водою хлороводорода происходитъ значительное выдѣленіе тепла, частью вслѣдствіе химическаго сродства этого газа къ водѣ, частью вслѣдствіе перехода изъ газообразнаго состоянія въ жидкое. Поэтому вода должна быть хорошо охлаждаема, особенно, когда хотятъ получить крѣпкую (насыщенную на холоду) водную соляную кислоту. Насыщеніе обыкновенно производится въ приборѣ, изображенномъ на чертежѣ 35. Берутъ колбу, кладутъ туда поваренной соли и наливаютъ крѣпкой сѣрной кислоты. Получается хлористоводородный газъ. Его пропускаютъ сначала черезъ вымороженную стклянку, содержащую только немного воды, служащей для промыванія газа, затѣмъ пропускаютъ въ пробирку съ во-

дой, постоянно охлаждаемую снѣжными льдомъ, (въ пробиркѣ которой желаютъ) заполучить насыщенный растворъ хлористаго водорода въ водѣ.

Черт. 35.



Въ колбу наливаютъ не крѣпкую сѣрную кислоту, а только на половину, разбавленную водой, потому что въ противномъ случаѣ масса въ колбѣ будетъ сильно вспучиваться и будетъ происходить слишкомъ обильное выдѣленіе хлороводорода HCl.

Колба снабжена такъ называемою предохранительною вильтеровскою трубкою ж, служащею для уравновѣшиванія давленій атмосфернаго и внутри (внутр) колбы. Она предохраняетъ отъ перебрасыванія жидкости изъ пробирки въ колбу.

Пока выдѣленіе газа совершается равномѣрно, упругость внутренняго газа равна упругости атмосфернаго и жидкость въ обоихъ колѣнахъ трубки стоитъ на одномъ уровнѣ. Когда же, вслѣдствіе поглощенія или отдѣленія газа, давленіе внутри колбы уменьшится, то атмосферный воздухъ вгонитъ жидкость въ шарикъ и такъ какъ жидкость, находящаяся въ трубкѣ, не заполнитъ всего шарика, то она тамъ останется и часть атмосфернаго воздуха войдетъ въ колбу и тѣмъ уравновѣситъ внутреннее и наружное давленіе. Если же давленіе внутри колбы сдѣлается больше атмосфернаго, то оно вгонитъ жидкость изъ трубки въ воронку, придѣланную на верху трубки, и часть газа выйдетъ изъ колбы наружу и тѣмъ уравновѣситъ давленія.

Водный растворъ хлористоводорода насыщен-

ный на холоду содержить больше 40% хлористоводорода. При нагрѣваніи такого раствора сначала выдѣляется хлористоводородный газъ съ небольшою только примѣсью водянаго пара. Но этимъ способомъ нельзя вполнѣ отдѣлить хлористоводородъ отъ воды, какъ можно это сдѣлать для амміачнаго раствора. Температура раствора мало по малу при нагрѣваніи повышается и, достигнувъ 111° растворъ цѣликомъ перегоняется; вода и хлористоводородъ при этомъ одновременно превращаются въ пары содержащіе на одинъ пай хлористоводорода около 8 паевъ воды т.е содержить 20% хлористоводорода. До тѣхъ поръ пока температура не повысится до 111° будетъ больше перегоняться хлористоводорода, чѣмъ паровъ воды. Соляная кислота содержащая 20% хлористоводорода не дымитъ на воздухѣ и можетъ быть разсматриваема какъ химическое соединеніе. — Если взять жидкость со-

держащую менѣе 20% хлороводорода, то температура кипѣнія будетъ ниже 111° и она будетъ повышаться при нагрѣваніи, пока не достигнетъ 111°. Сначала будетъ выдѣляться значительное количество водяныхъ паровъ только съ небольшою примѣсью хлороводорода, а когда температура достигнетъ 111°, то будетъ перегоняться растворъ весь цѣликомъ и при томъ растворъ будетъ содержать хлороводорода 20%.

Бромоводородъ.
Br H.

Бромоводородъ весьма похожъ на хлороводородъ и подобно ему представляетъ безцвѣтный во влажномъ воздухѣ сильно дымящійся газъ, кислаго вкуса и запаха. Въ водѣ бромоводородъ растворяется легко и въ большемъ количествѣ, нежели хлороводородъ.

Солнечный свѣтъ, какъ уже было упомя-

нуто, не въ состояніи произвести химическаго соединенія смѣси водорода и паровъ брома. Прямое соединеніе брома и водорода происходитъ только при краснокаливномъ жарѣ.

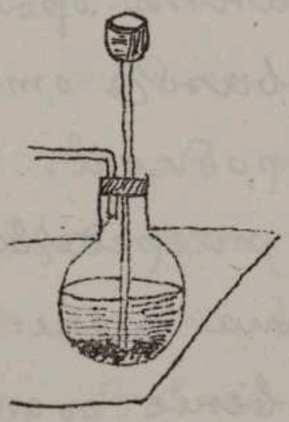
Обливаніемъ бромистаго калія или натрія крѣпкою сѣрною кислотою и нагрѣваніемъ этой смѣси не удается получить чистый бромистый водородъ, такъ какъ часть ~~бромистаго водорода~~ (~~сѣрной кислоты~~) дѣйствуетъ возстановляющимъ образомъ и разлагается при этомъ на бромъ съ образованіемъ воды и сѣрнистаго ангидрида. Поэтому сѣрная кислота для добыванія бромоводорода не примѣнима. Употребляютъ вмѣсто нея обыкновенную фосфорную или другія кислоты, не реагирующія съ бромоводородомъ.

Обыкновенно бромистый водородъ получаютъ, дѣйствуя водою на одно изъ двухъ соединеній брома съ фосфоромъ, или на PBr_3, или на PBr_5

Реакція при этомъ происходитъ слѣдующимъ образомъ:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + PH_3O_3.$$

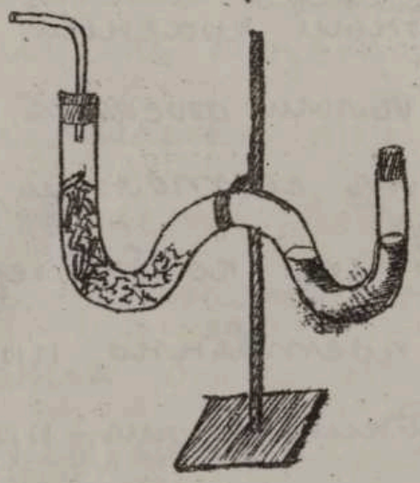
Такъ какъ соединенія брома готовятся изъ чистаго брома, то вмѣсто того, чтобы брать готовый бромистый фосфоръ, можно прямо дѣйствовать парами брома на смѣсь фосфора съ водою. Для этого берутъ аморфный красный фосфоръ - обыкновенный бѣлый фосфоръ, но только въ аллотропическомъ состояніи, обливаютъ его въ небольшой колбѣ (черт. 36) водою и постепенно прибавляютъ жидкій бромъ, приливая его по каплямъ, черезъ воронку съ оттянутымъ концомъ, вставленную помощью пробки въ горлышко колбы. Въ началѣ каждая капля брома производитъ бурную реакцію, сопровождаемую появленіемъ свѣта; а затѣмъ соединеніе брома съ



Черт. 36.

съ фосфоромъ происходитъ уже спокойно. Можно брать для приготовленія бромистаго водорода и обыкновенный фосфоръ, но тогда добываніе производятъ въ особомъ приборѣ, изображенномъ на чертежѣ 37. Берутъ изогнутую въ видѣ буквы W трубку, кладутъ куски бѣлаго

Черт. 37.



фосфора, перемѣшанные съ обломками стекла, въ одну ногу трубки и смачиваютъ ихъ водою. Въ другое колѣно трубки наливаютъ бромъ и закрываютъ отверстіе пробкой. Бромъ превращаютъ въ паръ посредствомъ нагрѣванія; тогда пары брома поневолѣ приходятъ въ соприкосновеніе съ фосфоромъ и водою, и даютъ бромистый водородъ, который при маломъ количествѣ воды выдѣляется въ газообразномъ

состояній.

Іодоводородъ.

JH.

Сродство іода къ водороду настолько слабо, что прямое соединеніе этихъ элементовъ происходитъ, или при содѣйствіи губчатой платины, или при очень сильномъ нагрѣваніи и то не полное, а только частное. Только часть іода при этомъ соединяется съ водородомъ и то весьма небольшая, даже менѣе половины. Если взять готовый іодистый водородъ, и нагрѣть, то разложеніе его произойдетъ почти при той же температурѣ, какъ и соединеніе.

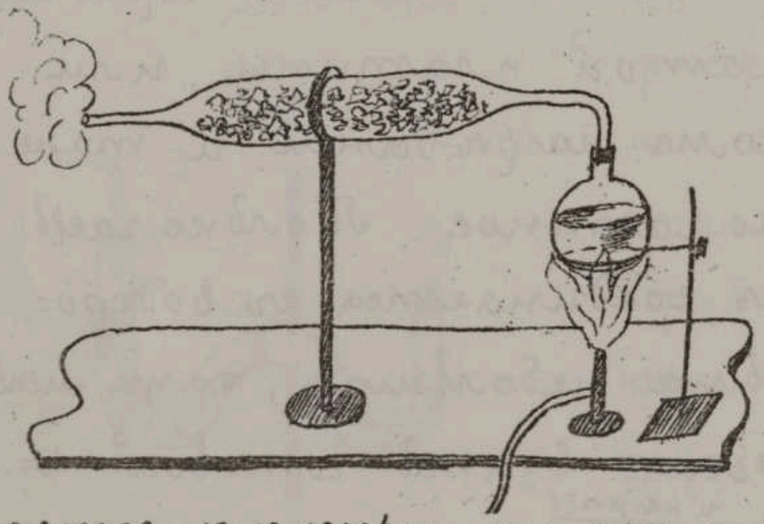
Для полученія чистаго газообразнаго іодистаго водорода имѣется одинъ только удобный способъ, именно, разложеніе водою соединенія іода съ фосфоромъ, которыхъ два: PJ_3 и PJ_5. Разложеніе іодистаго фосфора водою можно изобразить

следующим образом:

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PH_3O_3.$$

Вместо готового иодистого фосфора можно брать смесь красного фосфора иода и воды. Стоит только её нагреть в колбочке (черт 38), чтобы полу-

Черт. 38.



чить иодистый водород. Так как иодистый водород легко растворяется в воде и разлагается ртутью, то его собирают в сухую стклянку, через вытеснение воздуха. Как слабо связаны в иодисто водородной кислоте иод и водород, можно видеть из того, что при погружении сильно нагретой на газовом пламени стеклянной палочки в цилиндр с газообразным иодистым водородом в нем появляются фиолетовые пары io-

да. Если стеклянная палочка была раскалена, то выдѣляющійся горячій водородъ часто воспламеняется при выходѣ своемъ на воздухъ.

Іодоводородъ растворяется въ водѣ еще въ гораздо большемъ количествѣ, чѣмъ бромоводородъ и хлороводородъ, образуя іодисто-водородную кислоту.

Свойства іодоводорода тѣ же самыя, какъ для хлороводорода и бромоводорода. Онъ есть безцвѣтный, сильно дымящій во влажномъ воздухѣ газъ, кислаго вкуса и рѣзкаго запаха, легко поглощаемый водою.

Малая прочность іодисто-водородной кислоты не позволяетъ ее долгое время сохранять. При сохраненіи ея, особенно на свѣту, въ сосудахъ, содержащихъ воздухъ, водная іодисто-водородная кислота быстро окрашивается въ желтый или бурый цвѣтъ іодомъ, выдѣляющимся вслѣдствіе

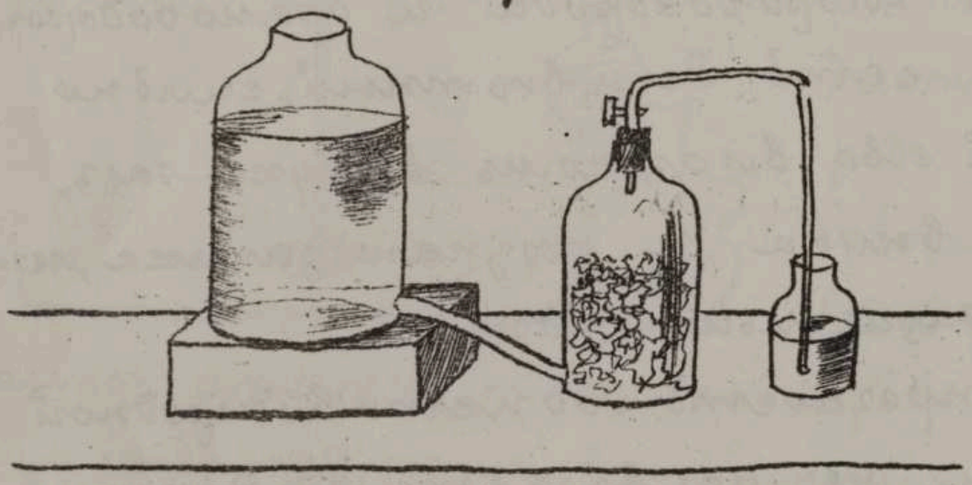
окисления водорода.

Иодистый водород, но только в водном растворе, приготовляется иногда следующим образом: иод бросают в воду и через эту воду пропускают сернистый водород:

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

это уравнение неправильно, так как для существования этой реакции необходимо присутствие воды, так как при ее отсутствии эта реакция не происходит, а происходит даже обратная реакция, т.е. сера будет разлагать иодоводород.

Чрт. 39.



Поэтому реакцию образования иодистого

водорода слѣдуетъ изобразить такъ:

$$H_2S + J_2 + aq\,(вода) = 2HJ + S + aq.$$

Реакція эта внѣшнимъ образомъ обозначается, 1) тѣмъ, что водный растворъ іода бураго цвѣта при пропусканіи сѣроводорода обезцвѣчивается вслѣдствіе образовывающагося безцвѣтнаго іодистаго водорода, а 2) тѣмъ, что мутнѣетъ вслѣдствіе выдѣленія мелкихъ частицъ сѣры.

Добываніе іодоводорода по этому способу производится въ приборѣ изображенномъ на чертежѣ 39.

Фтороводородъ.

FH.

Фтороводородъ, подобно водородному соединенію прочихъ галоидовъ, представляетъ безцвѣтный, сильно дымящій на воздухѣ газъ, съ сильно кислымъ запахомъ, легкосжижающійся на холоду въ безцвѣтную, также дымящую жидкость во влаж

ному воздуху, кипящую уже при +19°C.

Фтористоводород есть наиболее прочное соединение изъ всѣхъ галоидоводородовъ.

Фтористоводородъ, подобно хлористоводороду, получается разложеніемъ фтористыхъ металловъ. Мелко истолченный фтористый кальцій $CaFl_2$ (плавиковый шпатъ) обливаютъ сѣрной кислотой и подогрѣваютъ смѣсь.

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl.$$

Такъ какъ фтористоводородная кислота разлагаетъ всѣ, содержащія кремневую кислоту, соединенія, то она не можетъ быть получаема въ стеклянной или фарфоровой посудѣ. Для этой цѣли лучше всего пользоваться платиновой посудой, на которую фтористый водородъ совершенно не дѣйствуетъ, или свинцовой, которую онъ слабо разъѣдаетъ. Обыкновенно полученіе газообразнаго фтористаго водорода производятъ въ свинцовой посудѣ (черт. 40), а отводятъ газъ черезъ платиновую трубку, плотно вставленную въ свинцовый сосудъ.

Водный раствор фтороводорода носит название фтористоводородной кислоты, или плавиковой кислоты.

Фтористоводородный газ вреден для здоровья, и вдыхание его в большом количестве производит смерть.

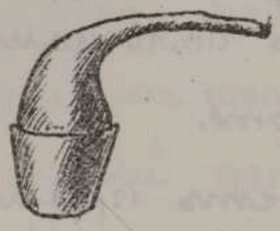
Плавиковая кислота имеет применение в практике. Это применение основано на способности фтороводорода разъедать кремневые соединения. Фтороводород, действуя на кремневое соединение, выделяет кремневый ангидрид SiO_2, с которым реагирует следующим образом:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Этим свойством фтористоводородной кислоты пользуются для вытравления стекла, т.е. для гравирования на стекле. Это легко достигается следующим образом. Берется стекло, напр., часовое, покрывается с выпуклой стороны тонким слоем воска, на котором, по охлаждении его, вычерчивается острием то, что должно быть вытравле-

но. Острiемъ въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ имъ были проведены черты, снимаютъ слой воска и тѣмъ самымъ обнажаютъ стекло. Если теперь полюбуются такое стекло, обративъ его выпуклою стороною внизъ, надъ тиглемъ, выдѣляющимъ плавиковую кислоту, то въ обнаженныхъ мѣстахъ и при томъ только въ нихъ стекло разъѣдается парами плавиковой кислоты.

Черт. 40.



Если стекло, послѣ недолгаго пребыванія его надъ тиглемъ съ плавиковой кислотою, промыть водою и затѣмъ нагрѣваніемъ удалить съ него слой воска, то написанное на немъ явственно появляется съ мелкозернистыми оттѣнками, вслѣдствіе контраста между матовыми вытравленными мѣстами и прочимъ нетронутымъ блестящимъ стекломъ.

Для равномѣрно тонкаго вытравленія лу-

ми всего пользоваться продажной, водной, слабо дымящей фтористоводородной кислотой, намазывая ея кисточкою, на обнаженныя мѣста покрытого воскомъ стекла.

Гуттаперча, подобно воску, не разъѣдается и не растворяется плавиковою кислотою, чѣмъ и пользуются для помѣщенія, сохраненія и пересылки водной плавиковой кислоты.

Кислородныя соединенія галогидовъ.

За исключеніемъ фтора, не способнаго соединяться съ кислородомъ, галогиды хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ ангидриды и кислоты, которыя вполнѣ аналогичны между собою (подобно водороднымъ соединеніямъ), хотя не для каждаго галогида извѣстны всѣ соотвѣтствующіе члены.

Кислородныя соединенія хлора.

Для хлора извѣстны слѣдующіе ангидриды:

Cl_2O окисъ хлора

Cl_2O_3 ангидридъ хлористой кислоты

ClO_2 хлорноватая окись.

и кислоты:

$ClOH$ хлорноватистая кислота

ClO_2H хлористая "

$ClHO_3$ хлорноватая "

$ClHO_4$ хлорная.

Ангидриды хлорноватой и хлорной кислоты, а также гидратъ хлорноватой окиси еще не получены.

Скажемъ теперь нѣсколько словъ о номенклатурѣ кислотъ и солей.

Номенклатура ангидридовъ и кислотъ.

Если простое тѣло образуетъ одинъ ангидридъ, то его названіе составляютъ изъ прилагательнаго, произведеннаго отъ имени простого тѣла, кончая его на „ный", и изъ слова „ангидридъ". Если тѣло образу-

есть два ангидрида, то употребляют прилагательное, происходящее от названия простого тела, образовавшего ангидрид, и окончания „-ный" для высшей степени окисления, и „-истый" для низшей степени. Для низших степеней окисления, прилагательное, предшествующее слову „ангидрид", оканчивают словами: „-истый", „-истый", „-оватый", если образуется 4 окисла, напр. для хлора: хлорноватистая кислота, хлористая, хлорноватая и хлорная кислоты.

Номенклатура солей.

Относительно номенклатуры солей существуют два принципа; один старинный, а другой новый, Менделеевский. По старинной системе название соли составляется из названий кислоты и основания, из которых соль произошла. Так например: соль, происходящая через взаимодействие серной кислоты и окиси калия, называется „сернокислым калием."

Менделѣевское названіе получится, если въ старинномъ названіи выкинуть окончаніе „кислый". Сѣрнокислый калій по Менделѣеву называется „сѣрнокаліевой солью."

Na_2SO_4 по старинной номенклатурѣ называется сѣрнокислымъ натромъ, а по Менделѣевской – сѣрнонатріевой солью. Соли, которыя получились изъ кислотъ не полнымъ замѣщеніемъ водорода металломъ, имѣютъ отчасти кислотный характеръ, и потому ихъ названія также получаются только отъ прибавленія прилагательнаго „кислый" какъ по старой, такъ и по Менделѣевской номенклатурѣ, къ названію аналогичной соли, получающейся отъ полнаго замѣщенія въ кислотѣ водорода металломъ. Напр. $NaHSO_4$ есть кислый сѣрнокислый натръ, или кислая сѣрно-натріева соль.

Самыя важныя кислородныя соединенія

Самыя важныя кислородныя соединенія хлора суть хлорноватая $HClO_3$ и хлорная $HClO_4$ кислоты.

Употребленіе въ практикѣ этихъ (солей) кислотъ въ видѣ солей громадно. Калійная соль хлорноватой кислоты употребляется очень часто въ техникѣ и поэтому мы начнемъ изученіе кислородныхъ соединеній хлора съ $HClO_3$. Начать изученіе съ $HClO_3$ тѣмъ болѣе умѣстно, что почти всѣ кислородныя соединенія кромѣ Cl_2O получаются изъ калійной соли хлорноватой кислоты.

Хлорноватая кислота.
$HClO_3$.

Сама кислота не имѣетъ примѣненія въ практикѣ потому что она тѣло мало прочное. Главнымъ образомъ употребляется калійная ея соль $KClO_3$ – хлорноватокислое кали, или хлорноватокаліевая соль, называемая также бертолетовою солью, потому что была впервые изучена въ началѣ нынѣшняго столѣтія французскимъ химикомъ Бертолле (Berthelet).

Бертолетовая соль получается въ значительномъ количествѣ при пропусканіи хлора въ достаточно концентрированный горячій водный растворъ поташа кали.

Продуктами реакціи являются хлорноватокислое кали

хлористый калий и воду. Процесс образования $KClO_3$ происходит по следующему уравнению:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Главное условие получающегося здесь есть хлористый калий тоже очень прочное.

Соли на содержание кислорода, как по старой так и по новой, Менделеевской номенклатуре называются одинаково.

И KCl и $KClO_3$ растворимы в воде и потому их разделяют кристаллизацией.

Остановимся на рассмотрении процесса кристаллизации в виду его важности.

При испарении раствора содержащего KCl и $KClO_3$ обе соли будут выкристаллизовываться. Если бы обе соли выкристаллизовывались из раствора одновременно, то было бы очень трудно их разделить, между тем имеется возможность и легко удается кристаллизацией разделить соли, не прибегая к химическим процессам, благодаря лишь тому, что соли отличаются значительно своим коэффициентом растворимости. В одной и той же жидкости разные соли растворяются разно. Но-

жет случиться что двѣ соли показываютъ одинъ и тотъ же коэффиціентъ растворимости для данной температуры, но никогда не случалось чтобы у двухъ солей коэффиціентъ растворимости съ измѣненіемъ температуры оставался одинаковъ.

Пользуясь знаніемъ коэффиціента растворимости можно легко вычислить, какая первая соль и въ какомъ количествѣ выкристаллизуется. Растворимость $KClO_3$ менѣе растворимости KCl.

При обыкновенной температурѣ.

Въ 100 частяхъ воды $KClO_3$ растворяется 5 частей а KCl въ тѣхъ же 100 частяхъ воды — 35 частей.

При температурѣ кипѣнія воды т.е при 100°C.

Въ 100 частяхъ воды $KClO_3$ такъ и KCl растворяется по 60 частей.

Полученный нами разбавленный растворъ $KClO_3$ и KCl будемъ испарять на воздухѣ, поставивъ его въ открытомъ сосудѣ. Когда растворъ сгущается уже настолько, что воды не будетъ достаточно для удержанія солей въ растворѣ, то одна изъ солей станетъ выкристаллизовываться.

Посмотримъ, какая изъ солей станетъ раз-

ли выпадать изъ раствора?. Для этого вычислимъ вѣсовое отношеніе солей входящихъ въ растворъ, для чего достаточно вычислить отношеніе частичныхъ вѣсовъ, что легко сдѣлать зная атомные вѣса элементовъ входящихъ въ составъ солей.

$KCl = 39 + 35,5 = 74,5$; $5KCl = 74,5 \times 5 = 372,5$

$KClO_3 = 39 + 35,5 + 3,16 = 122,5$

Отношеніе частичныхъ вѣсовъ = 372,5 : 122,5. можно принять приблизительно = 1:3.

Бертолетовой соли въ 3 раза менѣше чѣмъ хлористаго калія, а растворимость $KClO_3$ въ 6 разъ менѣше растворимости KCl. поэтому при испареніи раствора $KClO_3$ должно выпасть около половины, потому что на каждую одну вѣсовую часть $KClO_3$ приходится 3 такія же вѣсовыя части KCl, а растворимость KCl въ разъ болѣше растворимости $KClO_3$.

Кристаллы солей имѣютъ свой особый внѣшній видъ, навѣки, съ которыми они выпадаютъ изъ растворовъ. Поваренная соль кристаллизуется, образуя всегда мелкіе кубики, которые срастаются между собою въ видѣ полыхъ пирамидъ.

Что касается кристаллов бертолетовой соли и KCl то изъ habitus-а сильно разнятся между собою. $KClO_3$ кристаллизуется въ видѣ плоскихъ кристалловъ, а KCl, подобно поваренной соли въ видѣ кубиковъ. Поэтому легко замѣтить тотъ моментъ, когда станутъ выпадать кристаллы обѣихъ солей вмѣстѣ.

Дальнѣйшее раздѣленіе солей можно произвести, пользуясь неодинаковой растворимостью солей при различныхъ температурахъ. Именно, если нагрѣть до кипѣнія, то KCl будетъ выпадать сначала, потому что KCl въ растворѣ гораздо болѣе чѣмъ $KClO_3$ именно въ 2 раза, а растворимость обѣихъ солей при температурѣ кипѣнія воды одна и таже. Слѣдовательно когда упарится растворъ на половину, выпадетъ сначала 5/6 количества KCl находящагося въ растворѣ, а затѣмъ станетъ выдѣляться ~~KCl~~ смѣсь.

Если остудить растворъ въ то время когда 5/6 KCl выпадетъ, т.е когда количества находящіяся въ растворѣ KCl и $KClO_3$ сравняются, то

часть бертолетовой соли выпадет, вследствие ея меньшей растворимости при 0° чем KCl.

Продолжая данные подобныя операціи можно совершенно кристаллизаціей разделить двѣ данныя соли находящіяся въ растворѣ. $KClO_3$ кристаллизуется блестящими пластинками перламутроваго цвѣта.

Изъ $KClO_3$ легко можно получить свободную хлорноватую кислоту.

Пріемъ который обыкновенно примѣняютъ для выдѣленія кислотъ изъ солей состоитъ въ слѣдующемъ. Данную соль смѣшиваютъ съ избыткомъ кислоты болѣе энергичной чѣмъ та, которую хотятъ выдѣлить, и погружаютъ. При этомъ болѣе энергичная кислота становится на мѣсто болѣе слабой, которая перегоняется. Этотъ пріемъ обыкновенно употребляютъ для приготовленія азотной, уксусной и другихъ болѣе прочныхъ кислотъ. Въ данномъ же случаѣ при приготовленіи хлорноватой кислоты

этот прием не применимым, потому что $HClO_3$ столь непрочна, что разлагается уже при +40°. При добывании $HClO_3$ употребляют другой прием, который в жизни часто употребляется, при приготовлении непрочных и трудно летучих кислот. Этот прием состоит в следующем. Действуют на соль такой кислотой, которая дала бы с металлом данной соли нерастворимое соединение. Это можно сделать, потому что всякий металл с какой нибудь кислотой непременно даст нерастворимое соединение. В данном случае для калия подыскать такую кислоту очень трудно потому что K почти со всеми кислотами дает растворимые соединения. Из таких кислот, с которыми K дает нерастворимые соединения принадлежит кремнефтористоводородная кислота H_2SiFl_6. Она с K дает соль K_2SiFl_6 почти не растворимую в воде.

$$2KClO_3 + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + 2HClO_3$$

Кремнефтористый калий K_2SiFl_6 представляет собою нерастворимый студенистый осадок, белый

ствие его трудно заметить тот момент, когда уже больше не будет не будет образовываться осадка от прибавления H_2SiF_6. Поэтому реакцию добывания $HClO_3$ усложняют и поступают так: Прибавляют избыток H_2SiF_6 для того чтобы быть уверенным что вся $KClO_3$ разложилась. Затем отфильтровывают жидкость от студенистого осадка и прибавляют гидрата окиси бария $Ba(OH)_2$ - очень сильное основание. $Ba(OH)_2$ реагируя с H_2SiF_6 образует нерастворимый $BaSiF_6$, а с $HClO_3$ образует растворимую соль $Ba(ClO_3)_2$. Отфильтровав жидкость получим в растворе $Ba(ClO_3)_2$ соль из которой вытеснить Ba очень легко. Именно если прибавить к раствору $Ba(ClO_3)_2$ серной кислоты, то образуется легко видимый белый осадок соли $BaSO_4$, так что легко уловить тот момент когда от прибавления H_2SO_4 осадка образоваться не будет.

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3.$$

Отфильтрованная от осадка $BaSO_4$ жидкость и представляет собою водицу $HClO_3$. Упаривать отгонкой воды нагревая нельзя, потому что $HClO_3$ очень непрочна. Поэтому употребляют следующий прием

для обезвоживания $HClO_3$. Воду невозможно удалить из жидкости подъ колоколомъ воздушнаго насоса въ присутствіи H_2SO_4 подъ разрѣженнымъ давленіемъ.

Обезвоженная $HClO_3$ представляетъ собою густую маслянистую жидкость желтоватаго цвѣта съ особымъ кѣмъ запахомъ.

$HClO_3$ столь непрочна, что даже отъ дѣйствія HCl какъ она такъ и ея соли разлагаются:

$$HClO_3 + HCl = H_2O + Cl_2 + ClO_2$$

Малая прочность какъ $HClO_3$ такъ и ея солей, обусловливаетъ громадное примѣненіе ея солей въ пиротехникѣ.

Бертолетовая соль употребляется въ химической практикѣ, какъ окислитель. Въ медицинѣ она имѣетъ подобное примѣненіе, именно употребляется для полосканія при болѣзняхъ горла, особенно въ случаѣ ангины (жабы).

$KClO_3$ употребляется въ фейерверкахъ и входитъ въ составъ почти всѣхъ бенгальскихъ огней, которыя состоятъ изъ $KClO_3$, какого нибудь горючаго вещества, и солей металловъ для окраски огня. Зеленый цвѣтъ получается отъ прибавленія баритовыхъ солей, крас-

ный – стронциевых, голубой – медных и т.д.

При приготовлении бенгальских огней со $KClO_3$ следует соблюдать предосторожность, потому что смесей $KClO_3$ с такими веществами, как сера, сахар, селитра и т.п. есть смесь взрывная, потому что не только при нагревании но и от удара эта смесь взрывается. Взрыв происходит даже при растирании ее в фарфоровой ступке вследствие развивающейся при трении теплоты.

В виду свойства $KClO_3$ взрывать в смеси с некоторыми веществами, требовалось употреблять ее для приготовления пороха, и даже были составлены рецепты пороха содержащего $KClO_3$, так называемого бывалого пороха. Но бывший порох оказался не применимым на практике вследствие легкости взрыва. При всем желании бывший порох рвать орудия но не выбрасывать снарядов.

Хлорная кислота

$HClO_4$.

Хлорная кислота в виде калиевой соли получа-

ется при нагревании бертолетовой соли для получения чистого кислорода.

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

При получении O_2 из $KClO_3$ замечается следующее: чтобы осторожнее вести нагревание т.е температура не поднималась во все время нагревания выше точки плавления $KClO_3$, не происходило перегревания, то тогда больше образуется $KClO_4$ и менее выделяется кислорода. В предыдущем при идеальном нагревании реакция должна идти следующим образом:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl.$$

Когда имеют в виду получать $KClO_4$, а не кислород из $KClO_3$, то $KClO_3$ осторожно расплавляют и стараются затем все время поддерживать температуру на точке плавления $KClO_3$. Нагревание прекращают когда расплавленная масса застынет и придет в твердообразное состояние, это соответствует полу плавлению, когда большая часть $KClO_3$ превратилась уже в $KClO_4$ и KCl.

Так как $KClO_4$ в холодной воде растворяется труднее чем $KClO_3$ и KCl, то $KClO_4$ легко получить в чистом виде, растворением сплавленной массы в горячей воде и кристаллизацией раствора.

Из $KClO_4$ можно получать прямо $HClO_4$, потому что она прочнее $HClO_3$ (почему неизвестно). Если $KClO_4$ облить H_2SO_4 и нагревать то будет переходить $HClO_4$ в виде желтовато окрашенной маслянистой жидкости.

Применения в практике $HClO_4$ никакого не имеет.

Хлорноватистая кислота

$HClO$.

Она имеет в виде солей громадное применение в практике. Соли $HClO$ - калийная и натриевая получаются подобно $KClO_3$ пропусканием хлора не только в холодный раствор едкого кали или натра.

$$2KOH + Cl_2 = KClO + KCl + H_2O$$

Если начать вести реакцию на холоду, а потом кончить нагреванием то получится $KClO_3$

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl$$

Изъ солей HClO можно назвать натріевую NaOCl. Если насыщать растворъ углекислаго натра хлоромъ, то углекислота изъ раствора выдѣляется, а въ растворѣ останется NaOCl. Этотъ растворъ извѣстенъ подъ именемъ **жавелевой** воды и употребляется для мытья бѣлья.

Изъ солей HClO наиболѣе извѣстна и важна ея известковая соль, встрѣчающаяся въ продажѣ подъ именемъ хлорной или бѣлильной извести. Она получается бѣлильными массами заводскимъ путемъ и употребляется главнымъ образомъ для бѣленія. Эта хлорная известь которую не слѣдуетъ смѣшивать съ хлористымъ кальціемъ $CaCl_2$, не представляетъ простое химическое соединеніе, а состоитъ изъ хлорноватистокислой извести, хлористаго кальція и наконецъ гашеной извести потому что никогда дѣйствіе хлора на гашеную известь не будетъ полное, потому что реакція эта происходитъ между газомъ и твердымъ тѣломъ, каковая реакція полной никогда не бываетъ.

Бѣлильная известь получается пропусканіемъ хлора черезъ гашеную известь. $Ca(OH)_2$

$$Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Самыя соли $HClO$ не бѣлятъ, а бѣлитъ выдѣляющаяся изъ нихъ $HClO$. Хлорноватистая кислота бѣлитъ на томъ основаніи что она очень не постоянна и легко разлагается по уравненію:

$$2HClO = H_2O + Cl_2 + O$$

на хлоръ и кислородъ, которые въ состояніи выдѣленія (in statu nascendi) бѣлятъ гораздо энергичнѣе свободнаго хлора и кислорода.

Если обливъ $Ca(OCl)_2$ сѣрной или вообще какой нибудь кислотой, то выдѣлится $HClO$, которая тутъ же разложится:

$$Ca(ClO)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O + Cl_2 + O.$$

На этомъ основывается употребленіе бѣлильной извести для бѣленія тканей и какъ дезинфекціонное средство.

Окисъ хлора

Cl_2O

Cl_2O представляетъ собою ангидридъ хлорноватистой кислоты, и какъ таковой онъ получается

бы, если можно было получить отнятием у хлорноватистой кислоты воды

$$2HClO - H_2O = Cl_2O.$$

Cl_2O получается, если струю сухого хлора пропускать через трубку наполненную сухой окисью ртути HgO и охлажденную водой

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

Cl_2O представляет желтый газ. Соединение это весьма непостоянно. При сильном нагревании разлагается со взрывом. Cl_2O с водою образует гидрат – хлорноватистую кислоту.

Хлористый ангидрид

$$Cl_2O_3$$

Cl_2O_3 образуется если на бертолетовую соль действовать разведенной азотной кислотой в присутствии вещества способного отнять кислород, например мышьяковистого ангидрида As_2O_3

$$2HClO_3 = Cl_2O_3 + H_2O + O_2$$

Cl_2O_3 есть желтый газ, легко при температуре немного выше 50° распадающийся со взрывом на свои составные части.

Хлорноватая окись.

ClO_2

Хлорноватая окись есть весьма опасное и чрезвычайно взрывчатое вещество. ClO_2 есть газ темно-желтого цвета, легко сгущающийся в темно-бурую жидкость. Получается если бертолетову соль облить на холоду крепкой серной кислотой.

$$3KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$

Бромъ и Іодъ образуютъ съ кислородомъ соединенія вполнѣ аналогичныя съ кислородными соединеніями хлора, только для іода извѣстно одно его кислородное соединеніе I_2O_5 — іодный ангидридъ, аналогичнаго которому соединенія не образуетъ ни хлоръ ни бромъ.

Кислородныя соединенія галоидовъ представляютъ замѣчательныя закономѣрности. Между тѣмъ какъ сродство водорода къ галоидамъ увеличивается въ повышеніемъ ихъ атомнаго вѣса, сродство кислорода, наоборотъ, возрастаетъ отъ хлора къ іоду. Въ кислородныхъ соединеніяхъ галоидовъ замѣчается обратныя явленія,

ганы въ водородныхъ: въ нихъ годъ вытѣсняетъ бромъ и хлоръ, а бромъ способенъ вытѣснять годъ.

Группа кислорода.

Къ этой группѣ принадлежатъ элементы: кислородъ, сера, селенъ и теллуръ, представляющіе полную аналогію по ихъ химическому характеру. Элементы эти, при полной аналогіи ихъ химическихъ реакцій, представляютъ такую же постепенность въ измѣненіи ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ, какъ и галоидные элементы. Съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, уменьшается ихъ летучесть, а температуры плавленія и кипѣнія, равно какъ и удѣльные вѣса постепенно увеличиваются. Между тѣмъ какъ кислородъ есть газъ, теллуръ имѣетъ уже свойства металла. Всѣ водородныя соединенія ихъ одного типа H_2R какъ то H_2O, H_2S, H_2Se. H_2Te. Всѣ эти соединенія суть летучія газообразныя.

Постепенное измѣненіе физическихъ свойствъ элементовъ группы кислорода выражено въ слѣдующей таблицѣ.

	Кислородъ.	Сѣра.	Селенъ	Теллуръ.
Хим. Знакъ	O	S	Se	Te
атомн. вѣсъ	16	32	79	125
темп. кипѣнія	—	450°	700°	выше 1000°
Цвѣтъ	безцвѣтн.	желтый	темнобурый	Металлич.

Сѣра.

S

32

Самородная сѣра весьма часто встрѣчается въ природѣ, нерѣдко въ большомъ количествѣ, но еще болѣе сѣра распространена въ химическомъ соединеніи съ другими элементами. Особенно богата самородною сѣрою Сицилія и нѣкоторыя другія мѣстности Италіи, и вообще мѣстности, лежащія вблизи вулкановъ. —

Изъ соединеній сѣры съ металлами чаще встрѣчаются: сѣрный колчеданъ (сѣрнистое желѣзо), свинцовый блескъ (сѣрнистый свинецъ), мѣдный колчеданъ (сѣрнистое желѣзо съ сѣрнистою мѣдью) цинковая обманка (сѣрнистый цинкъ) и др. Не менѣе распространена сѣра въ соединеніи съ кислородомъ и съ известью, въ видѣ сѣрнокислой извести, называемой обыкновенно гипсомъ и образую-

щей мощные пласты. Въ минеральной царствѣ встрѣчаются и другія сѣрнокислыя соли: сѣрнокислый натръ (глауберова соль) и т.п., во многихъ минеральныхъ водахъ. — Другія соединенія сѣры входятъ въ составъ веществъ животнаго и растительнаго происхожденія.

Для добыванія сѣры изъ самороднаго сѣрнаго матеріала - самородной сѣры, — выплавляютъ въ кучахъ покрытыхъ дерномъ или же перегоняютъ въ глиняныхъ сосудахъ. Для очищенія полученной такимъ образомъ сѣры, ее вторично перегоняютъ надъ водой въ чугунныхъ ретортахъ; пары сѣры сгущаются въ жидкость, которую отливаютъ въ формы. Вторично перегнанная сѣра называется литрованною, а отлитая въ палочки черенковою. Когда охлажденіе сѣрныхъ паровъ происходитъ быстро, то достигаютъ прохожденія черезъ камеру тепловатаго воздуха, то сѣра сгущается въ видѣ мелкаго порошка называемаго сѣрнымъ цвѣтомъ.

Сѣра много твердое, кристаллическое, свѣтложелтаго цвѣта безъ запаха и вкуса, въ водѣ совершенно нерастворимое, мало растворимое въ алкоголѣ и эфирѣ и довольно хорошо въ сѣрнистомъ углеродѣ, особенно при температурѣ кипѣнія его. Свободная сѣра образуетъ нѣсколько аллотропическихъ видоизмѣненій. ____ При медленномъ нага-

1) реніи растворовъ, сѣра кристаллизуется въ прозрачныхъ, восковидныхъ ромбическихъ октаэдрахъ, въ какихъ встрѣчается и самородная сѣра. Она плавится при 111° и образуетъ при 120° желтовато-подвижную жидкость, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи бурѣетъ и густѣетъ, а при 250° становится столь вязкою, что не выливается. Около 300° она снова дѣлается жидкою и закипаетъ при 440°, превращаясь въ оранжевый паръ. Если сплавленную сѣру медленно охладить, то она затвердѣваетъ около 100° и кристаллизуется косыми призмами. Сѣра поэтому диморфна. Въ этомъ призматическомъ состояніи сѣра представляетъ нѣсколько различныя физическія свойства.

2) Для полученія призматическихъ кристалловъ, сѣру сплавляютъ въ глиняномъ тиглѣ и даютъ медленно охладиться, пока не остынетъ поверхность; тогда затвердѣвшую кору пробиваютъ и выливаютъ жидкую сѣру. Оставшаяся на стѣнкахъ твердая кора представляетъ длинныя, прозрачныя и гибкія иглы или призмы слегка буровато-цвѣта. Видоизмѣненіе это непостоянно. Прозрачныя призмы при обыкновенной температурѣ тускнѣютъ и превращаются въ мелкій агрегатъ октаэдровъ обыкновенной сѣры.

Третье видоизменение серы получается, если нагретое выше 300° серу охладить, вылив ее в холодную воду, представляет бурую, вязкую, эластичную массу, могущую вытягиваться в длинные нити и только спустя долгое время переходящую в твердую хрупкую серу. Это превращение при 95° бывает мгновенное и сопровождается значительным выделением тепла. Такие различия видоизменения серы (известные также для других твердых элементов) следует объяснить (подобно как при озоне) различной группировкой большого или меньшого числа атомов в частице серы. Это предположение подтверждается содержанием парообразной серы.

Прямое определение плотности пара серы, произведенное при температуре около 500°, следовательно значительно выше температуры кипения ея, дало втрое больший удельный вес против того, каким обладает сера в своих газообразных соединениях.

Дальнейшие опыты, предпринятые для разъяснения этой аномалии, показали, что пары серы между температурами кипения, т.е 440° и до 850° расширяются не пропорционально температуре, что удельный вес серы при 900–1000° равняется

полной (пустой) весь найденная при 500°, и следовательно при столь высокой температуре пары серы обладают такою же проводимостью, как и все летучие сернистых соединений. Отсюда следует также что два различных полимерных видоизменения серы в газообразном состоянии обладают различным удельным весом. Если справедливо то предположение что частица серы, имеющей в ее газообразных соединениях удельный вес 32 (H=1), состоит из двух атомов, то из вышесказанного следует, что частица ее пластической пара в 96 (H=1) составлена из шести атомов, и что при нагревании до 900° эта более плотная частица распадается на три частицы.

Свойства.

По химическому характеру сера представляет полную аналогию с кислородом. Она непосредственно соединяется со многими элементами, как то: с галоидами, с водородом, фосфором и углеродом. Будучи нагрета на воздухе до 250° она загорается и горит бледным синеватым пламенем, образуя газообразный сернистый ангидрид SO_2

Тонкая медная пластинка, помещенная в пары серы, сгорает в плавкую сернистую медь с сильным выделением света и теплоты.

Селен

Se

79

Селен довольно редкий элемент, встречается в природе в соединении с некоторыми металлами, как то: свинцом, ртутью, серебром и в некоторых сернистых металлах (колчеданах).

При добывании из таких колчеданов серной кислоты получается как побочный продукт и чистый селен.

Для получения серной кислоты, колчедан обжигается: развивающиеся от горения газы отводятся в свинцовые камеры, где они реагируют с находящимися там окислами азота и водяными парами. При обжигании колчедана сера сгорает, образуя сернистый ангидрид SO_2. Селен тоже сгорает, образуя аналогичный сернистому селенистый ангидрид SeO_2. Эти два газа не действуют друг на друга при отсутствии воды; но когда они попадут в свинцовые камеры, где постоянно находится значительное количество водяных паров, то между ними происходит такая реакция:

$$2SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Сернистый ангидрид разлагает селенистый ангидрид, превращая селен в серную кислоту. Свободный же селен отлагается на стенках камеры в виде красновато-бурого аморфного порошка, который агломерируется и получается таким образом химически чистый селен.

Подобно сере селен образует несколько видоизменений. Аморфный селен получаемый через восстановление селенистого ангидрида SeO_2 сернистым ангидридом SO_2 представляет красно бурый порошок. Если сплавленный селен медленно охладить, то он застывает в кристаллическую массу серого цвета с металлическим блеском.
Селен есть полный аналог серы. Он горит на воздухе синеватым пламенем, распространяя синий неприятный запах и образуя селенистый ангидрид SeO_2

Теллур
Te
125.

Теллур в соединении с серой не встречается, а встречается только, хотя весьма редко в соединении со свинцом, золотом и серебром
По внешнему виду теллур вполне металл, обладает совершенно металлическим блеском, почти серебристо-белого цвета, кристаллический (кристаллизуется ромбоэдрами) хрупок и потому легко измельчается в порошок
В отношении хим. свойств теллур представляет полный аналог серы и селена.
Плавится при 500° и улетучивается. Будучи накален он горит синеватым пламенем, образуя те

Мышьяковистый ангидрид.

Водородныя соединенія элементовъ группы кислорода.

Всѣ водородныя соединенія элементовъ этой группы одного и того же типа и имѣютъ типъ воды H_2O. Водородныя соединенія сѣры H_2S, селена H_2Se, теллура H_2Te замѣчательно схожи между собою, но значительно разнятся отъ воды. Всѣ они суть газы съ непріятнымъ запахомъ и кислотными свойствами.

Сѣроводородъ.

H_2S.

Сѣроводородъ встрѣчается въ свободномъ состояніи въ вулканическихъ газахъ, а также въ очень небольшомъ количествѣ H_2S содержится во многихъ минеральныхъ, такъ называемыхъ сѣрныхъ водахъ. Онъ образуется при гніеніи органическихъ соединеній содержащихъ сѣру, а также черезъ разложеніе щелочныхъ солей сѣрной кислоты при дѣйствіи гніющихъ веществъ.

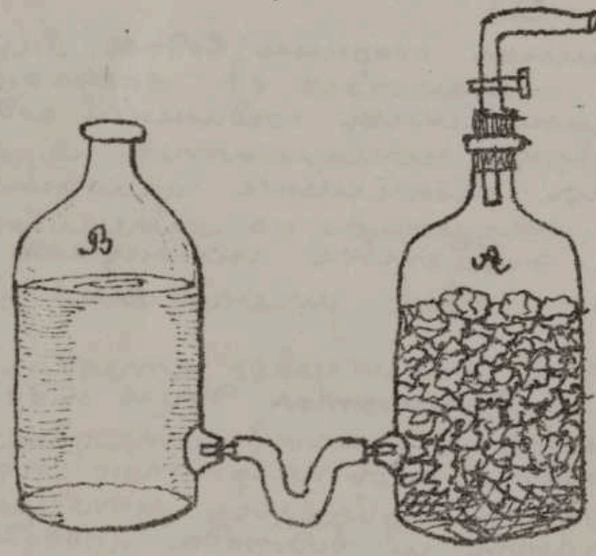
Сѣра и водородъ прямо соединяются другъ съ другомъ при пропусканіи водорода надъ нагрѣтою сѣрою или если смѣсь сѣрныхъ паровъ и водорода проводить черезъ накаленныя до 500° пористыя тѣла какъ то. Кирпичъ пемзу. и т.п. Но такъ какъ сродство сѣры и водорода весьма мало, то въ реакцію вступаетъ только часть водорода и поэтому этотъ способъ непро-

Газ для получения H_2S.

H_2S обыкновенно получается через двойное разложение сернистых металлических соединений, замещая металл водородом, посредством действия на сернистые металлы кислотами. Сернистые металлы образуются обыкновенно очень легко, многие встречаются даже в природе. Обыкновенно для получения H_2S берут сернистое железо FeS и обливают его какой нибудь кислотой, при чем реакция происходит уже на холоду.

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Операцию обыкновенно производят в видоизмененном приборе Киппа (черт 42). Две стклянки



Черт. 42.

снабженная внизу отверстиями соединяются между собою двумя стеклянными каучуковою трубками. Стклянку, снабженную на верхнем тубулусе газоотводною трубкою и краном, наполняют сернистым железом, а другую серной кислотой.

Если открыть кран, то жидкость из стклянки B войдет в стклянку A и наполнится выделившимся газа. Если же закрыть кран, то газ обратно

вытечь жидкость.

Для добывания H_2S не употребляют находящееся в природе двусернистое железо FeS_2, которое кислотами не разлагается, а употребляют обыкновенно приготовленное искусственно односернистое железо FeS получаемое от сплавления серы и железа. Железа при сплавлении берут избыток против расчета, потому что при избытке серы получается не FeS а FeS_2. Включение этого FeS содержит свободное железо, которое реагируя с кислотой выделяет свободный водород.

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

и потому выделение при помощи FeS сернистый водород, бывает смешан со свободным водородом. Примесь эта в большинстве случаев не вредит. Если же нужно получить совершенно чистый сернистый водород то вместо сернистого железа берут обыкновенно трехсернистую сурьму, встречающуюся готовой в природе под названием сурьмяного блеска.

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 3H_2S + 2SbCl_3.$$

Свойства

Сероводород есть бесцветный газ с запахом гнилых яиц, под давлением и при охлаждении сгущающийся в бесцветную жидкость тоже сне-

пріятнымъ запахомъ

Вода растворяетъ 3,2 объема газа. Водный растворъ обладаетъ всѣми свойствами газа и носитъ названіе сѣрнисто-водородной воды.

Зажженный на воздухѣ сѣровидородъ горитъ не свѣтящимся сине-вatтнымъ пламенемъ, образуя сѣрнистый ангидридъ.

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2$$

При недостаткѣ кислорода или если ввести въ пламя холодное тѣло, сѣра, не успѣвая сгорать выдѣляется въ свободномъ состояніи.

Горѣніе H_2S всегда сопровождается разложеніемъ H_2S на водородъ и сѣру, такъ что сгораетъ собственно не сѣрнистый водородъ, а каждая изъ его составныхъ частей т.е водородъ и сѣра отдѣльно.

Въ водномъ раст-ворѣ H_2S разлагается кислородомъ воздуха уже при обыкновенной температурѣ при чемъ сѣра выдѣляется въ свободномъ состояніи въ видѣ мелкаго порошка.

Обладая большимъ сродствомъ къ кислороду сѣроводородъ отнимаетъ его отъ многихъ соединеній богатыхъ кислородомъ и дѣйствуетъ какъ возстановляющее тѣло.

Сродство сѣры столь велико къ большинству металловъ и съ другой стороны столь мало къ во-

бороду, что серебро в атмосфере содержащей H_2S теряет вследствие образования сернистого серебра. Действие это производят даже минимальные количества сернистого водорода, выделяемые гнилостными телами и следовательно присутствующие в атмосфере обитаемых мест.

H_2S в химическом анализе играет огромную роль. С помощью сероводорода можно легко произвести качественный анализ данного тела или сплава. Для этого металлы находящиеся в данном теле переводят в соли. Если затем на растворы данной соли подействовать сероводородом, то сера вступает в соединение с металлом, образуя сернистый металл, а водород на место металла, образуя кислоту, т.е. происходит реакция двойного обмена. Например.

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS.$$

Если взять раствор медного купороса, который синего цвета и пропустить через этот раствор H_2S, то происходит реакция двойного обмена и образуется сернистая медь. CuS есть вещество черного цвета, нерастворимое ни в воде ни в разбавленной кислоте, поэтому оно и выделяется в виде черного осадка. Другие металлы способны тоже давать осадки, но другого цвета: Например. Кадмий дает желтого цвета, цинк – белого, ртуть –

оранжевого и т.п.

Не весь однако сернистые металлы не растворимы ни въ водѣ ни въ слабыхъ кислотахъ. Есть нѣкоторые сернистые металлы которые не растворимы въ водѣ, но растворимы въ слабыхъ кислотахъ. Такие сернистые металлы не могутъ быть получены въ осадкѣ прямымъ дѣйствіемъ сѣроводорода на соли соотвѣтствующихъ металловъ, потому что при этой реакціи всегда выдѣляется свободная кислота, которая и растворяетъ сернистые металлы.

Напримѣръ:

$$FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4$$

и затѣмъ сейчасъ же происходитъ обратная реакція.

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Потому чтобы получить ихъ въ осадкѣ, надо прибавить щелочи, которая перехватила бы вновь образующуюся свободную кислоту.

Наконецъ есть еще третья категорія металловъ, которые съ сѣрою даютъ соединенія растворимыя и въ водѣ и въ слабыхъ кислотахъ.

Такимъ образомъ сернистые металлы могутъ быть раздѣлены на слѣдующія три категоріи: одни нерастворимы ни въ водѣ ни въ кислотахъ, другіе не растворимы въ водѣ, но реагируютъ съ кислотами и, наконецъ, третьи — растворимы и въ водѣ и въ кислотахъ.

Положимъ, что мы имѣемъ въ растворѣ смѣсь солей

следующихся элементов: мышьяка, сурьмы, ртути, железа, цинка, марганца, калия.

Если подействуем на эту смесь сероводородом то получим осадок содержащий в себе сернистый мышьяк (желтого цвета) сернистую сурьму (оранжевого цвета) и сернистую ртуть (черного). Тогда профильтруем эту жидкость. В растворе останутся только соли цинка, ~~калия~~, калия, железа и марганца. В этот раствор прибавим щелочи и снова подействуем сероводородом, тогда получим осадок содержащий в себе сернистый цинк (белого цвета), сернистое железо (черное) и сернистый марганец (телесного цвета) а в растворе останется только сернистый калий, ибо они растворимы и в воде и в слабых кислотах.

Повторим, что мы не знали каких металлов соли находятся в том растворе о котором мы только что говорили. Повторив предыдущия операции в том же самом порядке, мы получили бы два осадка и один раствор. Если бы в первых осадках было по одному металлу, то по цвету металлов не трудно было бы определить, какие сернистые металлы мы имеем перед собою. Но если их заключается больше, то цвет осадка будет составной и самое определение по цвету металлов затруднительной. Но если

или точно определить из каких цветных составных частей состоит составной цветной осадок, то тогда сначала и определяют какие металлы находятся в осадке.

Многосернистый водород.

H_2S_2

Водород не только образует не только сернистый водород H_2S, но и другое соединение **многосернистый водород** H_2S_2, подобно тому как он соединяется с кислородом и, образуя не только воду H_2O, но и перекись водорода H_2O_2.

При прибавлении соляной кислоты к водному раствору сернистого кальция происходит разложение его на сернистый кальций и сернистый водород по уравнению:

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$$

если же, наоборот, к обыкновенной продажной соляной кислоте приливать раствор двусернистого кальция то образуется хлористый кальций и многосернистый водород.

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$$

Многосернистый водород есть желтое, в тонкой пленке быстро падающее на дно, маслянистое вещество с непріятным резким запахом.

H_2S_2 очень непрочно, разлагается уже при обыкновенной температуре, а еще скорее при нагревании на сероводород и серу

$$H_2S_2 = H_2S + S$$

Составъ многосѣрнистаго водорода въ точности еще неизвѣстенъ, вслѣдствіе непостоянства и поэтому невозможно было установить точно его формулу. Обыкновенно принимаютъ ее H_2S_2 по аналогіи съ перекисью водорода H_2O_2, по аналогіи которая проявляется также и въ бѣлильной способности многосѣрнистаго водорода.

Селенистый и теллуристый водородъ.

H_2Se и H_2Te

Селенъ и теллуръ даютъ съ водородомъ соединенія того же типа какъ и S. Водородистыя соединенія селена и теллура суть такія же кислоты какъ и H_2S.

H_2Se и H_2Te суть газы съ непріятнымъ запахомъ такіе же какъ и H_2S, растворимые какъ они въ водѣ, образующіе съ кислотами солеобразныя тѣла, осаждающіе металлическія соли, получающіеся черезъ дѣйствіе кислоты на металлическія соединенія этихъ элементовъ и т.д.

Соединенія сѣры съ галоидами.

Сѣра съ хлоромъ даетъ нѣсколько соединеній изъ которыхъ извѣстны прочія S_2Cl_2, SCl_2 и SCl_4

Всѣ они могутъ быть получены прямымъ дѣйствіемъ хлора на сѣру, при чемъ замѣчается выдѣленіе тепла.

Однохлористая сера

S_2Cl_2

S_2Cl_2 есть наиболее прочное из всех соединений хлора с серой. Для получения однохлористой серы S_2Cl_2 струю сухого хлора пропускают через расплавленную серу, находящуюся в реторте. Образующаяся S_2Cl_2 перегоняется и собирается в охлаждаемом приемнике. S_2Cl_2 есть красновато-желтая жидкость весьма сильного запаха, кипящая при 138°. Она сильно дымится на влажном воздухе и разлагается водою на сернистый ангидрид, серу и хлороводород.

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl + 3S$$

Двухлористая сера

SCl_2

SCl_2 получается если однохлористую S_2Cl_2 насытить на холоду хлором. SCl_2 есть красноватая жидкость. Она замерзает при 64° и претерпевает диссоциацию, разлагаясь на S_2Cl_2 и Cl_2. Разложение начинается уже при обыкновенной температуре.

Четыреххлористая сера

SCl_4

SCl_4 существует только при температуре ниже 0°,

Она получается насыщением двухлористой серы хлором при – 30°. Она разлагается на SCl_2 и Cl_2

Бромистый иод дает с серою подобные же соединения. Соединения селена и теллура с галоидами совершенно аналогичны соединениям серы с хлором.

Атомность элементов.

При изучении элементов мы встретились с двумя типами элементов совершенно различных в их соединениях с водородом.

Галоиды дают соединения с водородом типа RH, именно ClH, BrH, IH, FH. т.е. один атом каждого галоида способен присоединить к себе только один атом водорода. Вся энергия, которая находится в одном атоме хлора вполне насыщается присоединением одного атома водорода. Больше водорода к HCl уже присоединить не в состоянии. Отсюда следует, что один атом галоида эквивалентен по химической энергии одному атому водорода.

Группа кислорода дает водородные соединения типа RH_2 – H_2O, H_2S, H_2Se и H_2Te. Энергия элементов этой группы больше энергии элементов группы галоидов.

Энергия одного атома кислорода не насыщается вполне присоединением одного атома водорода. Для того чтобы её насытить нужно присоединить два атома водорода; но более двух атомов водорода к одному атому кислорода присоединить не можем. Энергия одного атома кислорода вполне насыщается присоединением двух атомов водорода.

Есть еще группа элементов, именно группа элементов примыкающих к азоту, энергия элементов которой еще более. Для того, чтобы насытить один атом азота нужно присоединить 3 атома водорода. Наконец существует еще группа, группа углерода, энергия элементов которой еще более чем элементов группы азота. Чтобы вполне насытить энергию одного элемента этой группы нужно присоединить четыре атома водорода. Такой предел насыщения наблюдается не только по отношению к водородным соединениям, но и вообще ко всяким соединениям. Так предел насыщения для хлора кислородом есть Cl_2O.

Отсюда мы заключаем, что один атом какого-нибудь элемента способен присоединить не более

числа атомов другого другого, а некоторые вмещают определенное количество, которое и называется предельным насыщением. Для того, чтобы измерить этот предел нужно установить единицу измерения, которая в данном случае носит название единицы сродства. Примем за эту единицу количество химической энергии, присущее одному атому водорода.

Те элементы, которые насыщаются одним атомом водорода или иначе сказать химическая энергия атома, которых эквивалентна энергии одного атома водорода, называются одноатомными или одноквивалентными элементами; которые насыщаются двумя атомами водорода - двухатомными или двухквивалентными, тремя - трехатомными или трехквивалентными и четырьмя четырехатомными или четырехквивалентными.

Иногда необходимости для определения атомности какого-нибудь элемента, рассматривать его водородное соединение, да этого не всегда возможно, так как многие элементы или образуют с водородом мало-

прочныя соединенія или въ большинствѣ случаевъ вовсе не соединяется съ нимъ. Для опредѣленія атомности такого элемента вполнѣ достаточно разсмотрѣть соединеніе изучаемаго элемента съ другимъ какимъ нибудь элементомъ, атомность котораго уже опредѣлена, и затѣмъ выразить найденный результатъ въ установленныхъ единицахъ средства т.е. по отношенію къ атому водорода.

Напримѣръ металлъ натрій не способенъ соединяться съ водородомъ, но съ ~~хлористоводородомъ~~ хлоромъ онъ образуетъ прочное соединеніе состава NaCl (хлористый натрій — поваренная соль). Изъ формулы этого соединенія видно, что атомъ натрія эквивалентенъ по химической энергіи атому хлора, но хлоръ какъ мы уже опредѣлили одноатоменъ, слѣдовательно такъ какъ натрій соединяется съ хлоромъ пай съ паемъ, то онъ есть одноатомный элементъ.

Свойство атомности распространяется не на одни только водородныя соединенія элементовъ, но и на всѣ другія. Напримѣръ существуютъ соединенія галоидовъ между собою, возьмемъ одно изъ нихъ — положимъ брома съ хлоромъ, формула его такая: BrCl. Изъ

ней видно, что они эквивалентны между собою по химической энергии, что и следовало ожидать, так как бромъ и хлоръ, как и вся группа галоидовъ, эквивалентны каждый водороду и отличаются по одной единицѣ сродства. Точно такъ же, если мы желаемъ опредѣлить нормальное соединеніе кислорода съ хлоромъ, то имѣя въ виду, что кислородъ двухатомный элементъ, а хлоръ одноатомный, мы должны будемъ выразить составъ его такой формулой - Cl_2O. Такое соединеніе мы уже знаемъ подъ названіемъ окиси хлора. Такъ же если мы желаемъ составить формулу соединенія азота, углерода и водорода, то мы должны сообразно съ правильностью атомности написать его такъ CNH - это соединеніе существуетъ и называется - синильной кислотой. Если въ химическомъ соединеніи одинъ элементъ замѣщается другимъ, то замѣщеніе происходитъ по правилу атомности. Напримѣръ, во соединеніи углерода съ водородомъ CH_4 (болотный газъ - метанъ) можно посредствомъ количественныхъ операцій замѣстить водородъ кислородомъ; въ результатѣ не получится тѣло CH_3O, а получится

CH_2O, потому что кислород элемент двухатомный.

В только что рассмотренном примере мы замещали водород эквивалентным количеством кислорода т.е. два атома водорода одним атомом кислорода, но можно заместить одним атомом кислорода только один атом водорода, но с тем лишь условием, чтобы оставшаяся свободная единица сродства кислорода была насыщена тем или иным.

Пользуясь правильной атомности можно составить себе понятие о том, как расположены атомы в молекуле любого сложного тела. Здесь идет речь не о взаимном расположении атомов в пространстве, а лишь о порядке их последовательного соединения. Эту последовательную связь атомов, или, как принято, называть, химическое строение или структуру можно изобразить графически, условившись предварительно обозначать каждую единицу сродства черточкой.

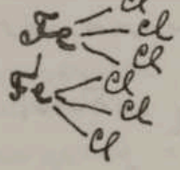
Для примера предложим себе составить структурную формулу воды. Рассматривая

формулу воды H_2O, или видимъ двѣ комбинаціи послѣдовательнаго соединенія атомовъ. Во первыхъ можетъ быть, что одинъ атомъ водорода, соединяясь съ другимъ атомомъ водорода, и образовавшаяся группа присоединилась къ атому кислорода. Но въ этомъ случаѣ, сколько соединенныхъ двухъ атомовъ водорода между собою, образуется молекула водорода H_2, а по правилу атомности это есть соединеніе насыщенное, не имѣющее свободныхъ единицъ сродства и потому не могущее присоединиться къ кислороду. Во вторыхъ можетъ быть что атомы водорода присоединились отдѣльно къ атому кислорода и насытили двѣ его единицы сродства, т.е. H-O-H.

Это и будетъ единственная и правильная структурная формула воды.

Такъ какъ всѣ элементы образуютъ молекулы, то мы можемъ допустить, что атомы одного и того же элемента могутъ связывать другъ друга и въ какомъ либо соединеніи. Фактъ существованія такого сродства подтверждается слѣдующимъ примѣромъ. Изъ опредѣленія плотности пара хлор=

нало железа слидует, что формула его должна быть Fe_2Cl_6, а не $FeCl_3$, структурную же формулу этого соединения мы не можем представить иначе, как предположить, что 2 атома Fe связаны во этом соединении между собою железными сродством т.е.



Вот в кратких словах понятие об эквивалентности элементов. Фактов, подтверждающих это правило эквивалентности существует так много, что его можно считать законом не взирая эмпирическим.

Количество эквивалента обозначает вовсе не силу, а не энергию сродства. Некоторые одноэквивалентные элементы обладают гораздо большей силой и энергией сродства, чем другие, которых эквивалентность больше. Например если взять болотный газ CH_4 - соединение углерода - элемента четырехатомного с водородом, смешать с хлором - элементом одноатомным и выставить на свет, то происходит разложение CH_4 и образование HCl, что показывает, что малую энергию и силу

средства у хлора гораздо больше чем у углерода. Из закона этого об атомности элементов, как закона эмпирического исключения есть. Приведем из них главные при этих исключениях: При соединении фосфора с хлором должно образоваться по правилу атомности такое соединение: PCl_3 тогда как фосфор - элемент трехатомный. Такое соединение существует в действительности но существует еще PCl_5, хотя и не такое прочное. Затем, при соединении азота с хлором могут образоваться два соединения NCl и NCl_3. Из них первое удовлетворяет правилу атомности, а второе нет. Еще существует соединение NCl и NH_3 - это вполне насыщенные соединения, не имеющие свободного средства, но между тем они соединяются между собою и образуют соединение $NH_3 NCl = NH_4Cl$ (нашатырь). Для объяснения этих исключений некоторые ученые принимают переменность атомности. Это свойство элементов являться в различных соединениях с разною атомностью. Они говорят, что атомность не есть абсолютное свойство, присущее элементам самим по себе (подобно а-том-

нами высказ) но она является как функція взаимнаго вліянія соединяющихся элементовъ. Но если признать атомность измѣнчивой, то это значительно расширило бы заключеніе о строеніи тѣлъ.

Другое, болѣе общепринятое объясненіе состоитъ въ томъ, что соединенія, представляющія исключенія изъ закона атомности, считаютъ просто такими соединеніями не атомовъ, а молекулъ – силою молекулярнаго сродства и называютъ ихъ поэтому молекулярными соединеніями. Дѣйствительно, разсматривая всѣ исключенія, мы видимъ, что по составу они всегда представляютъ соединенія молекулъ, напримѣръ:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$
$$JCl_3 = JCl + Cl_2$$

такъ же

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Кромѣ того эти молекулярныя соединенія являются вообще тѣлами непрочными и въ парообразномъ состояніи не существуютъ, такъ какъ при переходѣ въ пары они разлагаются на отдѣльныя, составляющія ихъ молекулы, которыя, при охлажденіи, снова соеди-

няются. На распаденіе это указываетъ удвоенный вѣсъ паровъ, вдвое меньшій, чѣмъ бы слѣдовало по формулѣ Жерара.

Кислородныя соединенія серы.

Сѣра съ кислородомъ образуетъ два прочныхъ безводныхъ соединенія:

SO_2 – сѣрнистый ангидридъ

SO_3 – сѣрный ангидридъ.

и одно еще мало прочное

S_2O_3 – сѣрноватистая окись.

Сѣрный ангидридъ, соединяясь съ водою даетъ прочный гидратъ – сѣрную кислоту.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Сѣрнистый ангидридъ тоже съ водою даетъ гидратъ, но мало прочный, существующій или при избыткѣ воды или въ видѣ солей

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Два извѣстны еще слѣдующіе гидраты, ангидриды которыя не извѣстны.

H_2SO_2 – гидросѣрнистая кислота

$H_2S_2O_3$ – сѣрноватистая кислота.

$H_2S_2O_7$ – пиросерная кислота.

$H_2S_2O_6$ – дитіоновая кислота

$H_2S_3O_6$ – тритіоновая кислота

$H_2S_4O_6$ – тетратіоновая кислота

$H_2S_5O_6$ – пентатіоновая кислота

Изъ этихъ кислотъ мы изучимъ тѣ, которыя имѣютъ теоретическій или практическій интересъ, а тіоновыя кислоты мы не будемъ изучать, какъ не имѣющія особеннаго значенія ни въ теоретическомъ ни въ практическомъ отношеніи

Сѣрнистый ангидридъ

SO_2

SO_2 есть газообразное вещество, образующееся при горѣніи сѣры. SO_3 при этомъ не образуется, потому что онъ при накаливаніи распадается на SO_2 и кислородъ. Способъ добыванія SO_2 путемъ сжиганія сѣры или обжиганіемъ веществъ содержащихъ сѣру, употребляется, когда примѣсь азота воздуха не вредитъ. Когда же требуется чистый SO_2, то употребляютъ другой методъ, именно раскисляютъ сѣрную кислоту какимъ либо подходящимъ металломъ. Самый процессъ раскисленія сѣрной кислоты при

при повышенной температуре идет так:

$$H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + O.$$

Обыкновенно для растворения серной кислоты служит медь. Серная кислота на холоду не реагирует с медью, но если нагреть, то происходит растворение H_2SO_4

Образование сернистого ангидрида при серной кислоты и меди происходит таким образом, что сначала действием одной частицы серной кислоты на один атом меди образуется сернистый ангидрид, вода и окись меди, но последняя в момент своего образования соединяется с другою частицею серной кислоты, находящейся в избытке и образует с нею сернокислую медь:

$$H_2SO_4 + Cu = SO_2 + H_2O + CuO$$

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O.$$

Разложение серной кислоты происходит также при нагревании ея с углем, только при этом вместе с сернистым газом выделяется и угольный газ CO_2

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Свойства.

Сернистый ангидрид есть бесцветный газ со характерным удушливым запахом. Он довольно тяжел. Удельный вес его 2,2. Так как он поглощается водою, то его нельзя собирать над водою, а непременно надо собирать над ртутью. Проще гораздо его собирать вытеснением воздуха.

Давлением или охлаждением газообразный сернистый ангидрид легко сгущается в бесцветную удобоподвижную жидкость кипящую при –8°. Жидкий SO_2 легко получается в большом количестве пропусканием чистого газа через изогнутую трубку, снабженную двумя кранами (черт. 42) и окруженную обыкновенною



Черт. 42

охладительною смесью из толченого льда и поваренной соли. Жидкий SO_2 представляет сильно охладительное средство, так как он, при всякой температуре высшей –8°, быстро испаряется, поглощая много тепла. Посредством его можно заморозить воду и даже ртуть, если по-

внести сосудъ съ водою или ртутью, въ раскаленный тигель, наполненный жидкимъ SO_2

SO_2 поглощается водою въ большомъ количествѣ. Одинъ объемъ воды при обыкновенной температурѣ поглощаетъ около 50 объемовъ его. Въ этомъ водномъ растворѣ, вѣроятно содержится неизвѣстная въ свободномъ состояніи сѣрноватистая кислота H_2SO_3, такъ какъ при дѣйствіи на растворъ основаній образуются довольно прочныя соли сѣрнистой кислоты.

Образованіе H_2SO_3 можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Если водный растворъ SO_2 нагрѣть, то H_2SO_3 разлагается на сѣрнистый ангидридъ, который выдѣляется и воду.

SO_2 въ свободномъ состояніи обладаетъ нѣкоторымъ стремленіемъ къ соединенію. Такъ напримѣръ онъ соединяется непосредственно съ хлоромъ, если смѣсь обоихъ газовъ выставить на прямой солнечный свѣтъ

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Продуктъ этого взаимодѣйствія, хлористый сульфурилъ, представляетъ безцвѣтную жидкость съ сильнымъ запахомъ.

Въ водномъ растворѣ сѣрнистый ангидридъ медленно поглощаетъ кислородъ воздуха, превращаясь въ сѣрную кислоту

$$SO_2 + H_2O + O = H_2SO_4.$$

Сѣрнистый ангидридъ, подобно хлору, бѣлитъ окрашенныя многія органическія вещества, только здѣсь происходитъ нѣсколько иной процессъ. Дѣйствіе хлора зависитъ частью отъ образованія неокрашенныхъ продуктовъ замѣщенія, содержащихъ хлоръ, частью или одновременно съ тѣмъ, отъ окисленія вслѣдствіе разложенія воды, и потому на выбѣленныхъ хлоромъ тканяхъ не удается снова возстановить краски. Измѣненіе же цвѣта, производимое на окрашенныхъ тканяхъ сѣрнистымъ ангидридомъ, т.е бѣленіе здѣсь происходитъ, какъ кажется, вслѣдствіе прямого соединенія съ нимъ отбѣливаемой ткани. Но такъ какъ онъ выдѣляется изъ своихъ соединеній сильными кислотами, то цвѣта многихъ тѣлъ, выбѣленныхъ имъ, могутъ быть снова возстановлены обливаніемъ этихъ тѣлъ кислотами.

Сѣрнистый ангидридъ обладаетъ свойствами уничтожать миазмы, умерщвлять низшіе организмы, поэтому онъ употребляется въ практикѣ для окуриванія винныхъ бочекъ, съ цѣлью уничтоженія различныхъ дрожжевыхъ грибковъ, которые могли бы произвести

нежелательное брожение вина (окисление).

Самая замечательная реакция сернистого ангидрида есть реакция действия его на сероводород, причем выделяется серная сера и образуется вода.

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2S$$

Реакция собственно замечательна свойствами выделившейся серы, а именно тем, что она не вся растворима в сероуглероде, а только отчасти. В SO_2 сера является электроположительной а в сероводороде — электроотрицательной. Эта то разность и отражается на свойствах выделившейся серы. Именно, выделившаяся сера только отчасти растворима в сернистом углероде, а не вся как бы следовало ожидать.

Серная кислота

H_2SO_4.

Серная кислота имеет обширное техническое применение и добывается в большом количестве, почти исключительно по так называемому английскому или камерному процессу. Процесс этот основан на окислении сернистого ангидрида SO_2 в серную кислоту. Серу или железный колчедан FeS_2 обжигают в печах. Образовавшийся сернистый газ вместе с воздухом и парами азотной

кислоты, добываемыхъ накаливаніемъ селитры, про=водятъ въ рядъ просторанныхъ камеръ, сдѣланныхъ изъ спаянныхъ свинцовыхъ листовъ, потому что свинецъ не разъѣдается сѣрной кислотою. Эти камеры располо=жены другъ подлѣ друга, и сообщаютъ другъ съ другимъ трубами или особыми отверстіями такъ, чтобы вхо=дныя трубы были въ верхнихъ частяхъ камеръ въ одномъ ихъ концѣ, а выходныя трубы въ нижнемъ противопо=ложномъ концѣ, для того чтобы лучше перемѣшивались находящіеся тамъ газы. Кромѣ того въ камеры эти впу=скается водяной паръ. Взаимодѣйствіемъ этихъ веществъ, – сѣрнистаго ангидрида, воздуха, паровъ азотной кислоты и воды, перемѣшивающихся въ камерахъ, образуется сѣр=ная кислота, которая собирается на дно камеръ.

Окисленіе SO_2 въ первой и въ остальныхъ камерахъ происходитъ различнымъ образомъ.

Въ первой камерѣ SO_2 происходитъ подъ дѣйствіемъ азотной кислоты, которая тутъ же готовится, въ ка=мерѣ на днѣ камеры обливаніемъ селитры сѣрной ки=слотою.

$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

Азотная кислота, какъ и другіе окислы азота въ при=

существѣ всѣхъ металловъ, за исключеніемъ только золота серебра и платины, легко раскисляется, распадаясь, на водуч, кислородъ и окисъ азота

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO + 3O.$$

Вслѣдствіе этого въ первой камерѣ азотная кислота окисляетъ SO_2 въ SO_3, который въ присутствіи воды, поступающей въ камеры въ видѣ пара, образуетъ H_2SO_4. Реакція образованія H_2SO_4 въ первой камерѣ происходитъ слѣдовательно такимъ образомъ.

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Если бъ процессъ добыванія сѣрной кислоты ограничивался бы только процессомъ происходящимъ въ первой камерѣ, то полученіе сѣрной кислоты заводскимъ путемъ было бы очень просто, но за то полученная сѣрная кислота была бы слишкомъ дорога. Цѣна обыкновенной сѣрной кислоты была бы едва ли ниже цѣны самой азотной кислоты, которая не отличается дешевизной. На самомъ же дѣлѣ азотною кислотою окисляется въ сѣрную гораздо большее количество сѣрнистаго ангидрида, нежели это слѣдуетъ по уравненію, болѣе нежели десятерное количество его.

Это происходит вследствіе того, что образующаяся при этомъ процессѣ въ большомъ количествѣ, газообразная окись азота обладаетъ способностью соединяться съ кислородомъ воздуха, даже при обыкновенной температурѣ, съ образованіемъ азотистой кислоты и азотноватой окиси, которыя содержатъ кислорода больше, нежели окись азота, и приходя въ соприкосновеніе съ сѣрнистымъ ангидридомъ, возстановляются имъ снова въ окись азота и притомъ еще легче, нежели сама азотная кислота.

Небольшимъ количествомъ окиси азота можно было бы превратить въ сѣрную кислоту безконечно большое количество сѣрнистаго ангидрида, если въ пространствѣ, наполненное окисью азота, доставлять постоянно смѣсь сѣрнистаго ангидрида и чистаго кислорода въ соотвѣтствующемъ объемномъ отношеніи и одновременно съ этимъ впускать необходимое количество водянаго пара. Кислородъ превращалъ бы окись азота въ азотноватую окись NO_2.

$$NO + O = NO_2$$

которая сернистым ангидридом. при содействии воды тотчас восстановилась бы снова в окись азота.

$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Две последния реакции и происходят в остальных камерах.

С новым количеством сернистого ангидрида и кислорода этот химический круговорот продолжался бы до бесконечности.

Подобное получение серной кислоты идеально, но на практике оно не выполнимо уже по тому, что здесь предполагается употребление чистого кислорода. Заводчик пользуется обыкновенно кислородом атмосферного воздуха. Но по мере того, как воздух, сперва от сгорания серы, а затем от окисления окиси азота, мало по малу лишается своего кислорода, он теряет способность исполнять свое назначение, так как вследствие слишком большого разбавления азотом, не может уже достаточно скоро окислять окись азота. Последняя терялась бы, если бы не было найдено средства улавливать её и снова вводить в круговорот процессов окис-

сления и восстановления.

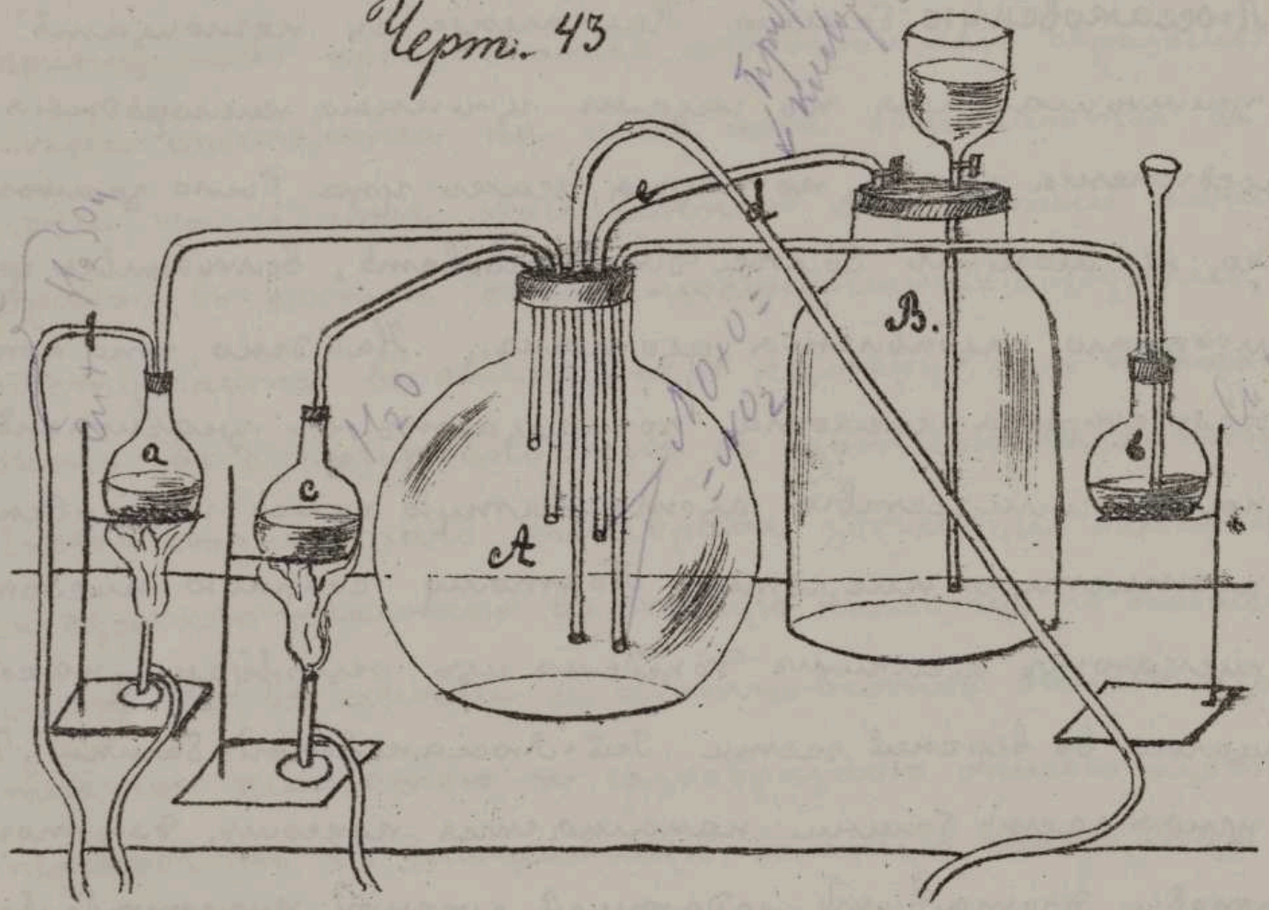
Получение серной кислоты заводским путем на основании вышеприведенных химических принципов производится слѣдующим образомъ: Сѣра сжигается на подѣ или обжигаются въ печи колчеданы. Полученный сернистый ангидридъ въ смѣси съ атмосфернымъ воздухомъ, поступаетъ въ свинцовую камеру, гдѣ приходитъ въ соприкосновеніе съ азотною кислотою. Часть сернистаго ангидрида здѣсь же окисляется азотною кислотою въ сѣрную кислоту, но большая часть его въ смѣси съ азотноватой окисью, азотистою кислотою и газообразною окисью азота, переходитъ въ ближайшую большую свинцовую камеру, куда одновременно поступаетъ водяной паръ изъ парового котла. Здѣсь происходятъ описанные выше химическіе процессы. Получающаяся разведенная сѣрная кислота собирается на днѣ камеръ.

Тяга газовъ изъ печи въ камеры производится, сообщающимися съ камерами, широкими и высокими трубами, которыя выводятъ изъ послѣд-

ней камеры, лишенный кислорода воздух. Но прежде чем достигнуть вытяжной трубы, газы должны проходить через так называемую Гей-Люссаковскую башню. Назначение ея поглощать примешанныя къ газамъ ничтожныя кислородныя соединенія азота, которыя, какъ уже было замѣчено, не могутъ болѣе дѣйствовать, вслѣдствіе чрезмѣрнаго разбавленія азотомъ. Найдено, что крѣпкая сѣрная кислота поглощаетъ въ значительномъ количествѣ азотноватую окись и, особенно, азотистую кислоту. Поэтому сѣрную кислоту пускаютъ мелкимъ дождемъ изъ резервуара, находящагося въ верхней части Гей-Люссаковской башни. Нижняя часть башни наполняется коксомъ, для того, чтобы доставить падающей сѣрной кислотѣ большую поверхность и привести её въ возможно болѣе соприкосновеніе съ поднимающимися снизу газами. Разбавленіемъ водою и нагрѣваніемъ стекающей внизъ сѣрной кислоты, растворенныя въ ней азотноватая окись и азотистая кислота выдѣляются и поступаютъ снова въ первую свинцовую камеру для окисленія сѣрнистаго ангидрида

Камерный процессъ добыванія сѣрной кислоты весьма легко и наглядно представляется въ слѣдующемъ лабораторномъ опытѣ (черт. 43). Большой

Черт. 43



стеклянный балонъ A замѣняетъ свинцовыя камеры. Въ горло его помощью каучуковой пробки вставлено нѣсколько стеклянныхъ трубочекъ для притока газовъ. Изъ колбочки a выдѣляютъ сѣрный ангидридъ, нагрѣвая сѣрную кислоту съ мѣдными стружками. Колбочка b служитъ для полученія струи окиси азота NO. Для

этого медные стружки, содержащиеся в колбочке обливают несколько разведенной азотной кислотой. В колбочке с кипятят воду для образования водяных паров. Трубка с служит для притока кислорода из газометра B, а трубка d для отвода азота и избытка газов. Окись азота, смешиваясь в баллоне A с кислородом, образует бурые пары двуокиси азота NO_2, которая в присутствии водяных паров переводит сернистый ангидрид в серную кислоту:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Образовавшаяся окись азота NO с кислородом снова дает двуокись азота, которая окисляет новое количество сернистого ангидрида. Через некоторое время на дне баллона собирается цветная жидкость – серная кислота. Если при этом опыте сначала не впускать водяных паров, то взаимодействием SO_2, окиси азота NO, кислорода и влаги воздуха, образуется соединение, которое откладается на стенках баллона в виде бело-кристаллических кри-

талловъ. Эти кристаллы, называемые камерными, отлагаются также въ камерахъ при техническомъ производствѣ сѣрной кислоты, если бываетъ недостаточный притокъ водяныхъ паровъ. Избыткомъ воды кристаллы эти разлагаются на сѣрную кислоту и окислы азота.

Получаемая въ камерахъ сѣрная кислота, называемая камерною показываетъ по ареометру Боме не больше 50%. т. е она имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,5 и содержитъ около 60% H_2SO_4 и 40% воды. Сгущеніе камерной кислоты производится сначала въ открытыхъ свинцовыхъ сосудахъ, гдѣ её сгущаютъ до уд. вѣса 1,72 или 60° по Боме. Дальнѣйшее удаленіе воды требуетъ болѣе высокой температуры, при которой уже свинецъ разъѣдается кислотою. Поэтому окончательное сгущеніе ея производится въ стеклянныхъ или платиновыхъ кубахъ, пока температура не достигнетъ до 320° Ц., при этомъ вода испаряется, а оставшаяся кислота сливается. Такая кислота ветрѣчающаяся обыкновенно

въ продажѣ, носитъ названіе англійской кислоты или купороснаго масла. Она имѣетъ уд. вѣсъ 1,9. или 66° по Боме. и содержитъ около 2 процентовъ воды. Если ее перегнать, то первая треть перегона представляетъ почти безводную сѣрную кислоту, заключающую только 1,5% воды, она имѣетъ уд. вѣсъ 1,8 при 0° и кипитъ при 330°.

Полученная этимъ путемъ сѣрная кислота всегда бываетъ окрашена и постоянно содержитъ въ растворѣ сѣрнокислый свинецъ, который, при вливаніи кислоты въ воду или въ алкоголь, производитъ помутненіе жидкости и затѣмъ осаждается на дно въ видѣ порошка, такъ какъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ онъ растворяется въ большемъ количествѣ, нежели въ кислотѣ, разведенной водою.

Если сѣрнистый ангидридъ, служащій для приготовленія сѣрной кислоты, полученъ обжиганіемъ колчедановъ, то сѣрная кислота содержитъ всегда довольно значительное коли-

чество мышьяковистой кислоты.

Для обыкновенных химических целей, примеси эти не имеют значения, но для лабораторных работ и технических производств они являются вредными и тогда надо удалить их из серной кислоты. Для этого серную кислоту перегоняют в ретортах. Уголь и свинец не летучи и остаются в реторте, мышьяковистая же кислота летуча и перейдет в приемник вместе с серной кислотой. Чтобы освободиться от нея, серную кислоту разбавляют водой и действуют сероводородом, тогда весь мышьяк осядет в виде сернистого мышьяка. Его отфильтровывают и получают чистую серную кислоту, содержащую только воду.

Свойства

Обыкновенная серная кислота (английская) представляет густую, тяжелую, маслянистую жидкость. При охлаждении до 0° она кристаллизуется в виде кристаллов, имею-

имѣетъ составъ $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Кристаллы при плавленіи при +8°.

Сѣрная кислота уже при слабомъ нагрѣваніи разлагается или диссоціируетъ на SO_3 и H_2O по слѣдующему уравненію:

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_3.$$

которые при охлажденіи снова соединяются. Сѣрная кислота обладаетъ большимъ сродствомъ къ водѣ. Она жадно поглощаетъ влагу воздуха, почему и употребляется для высушиванія газовъ и для эксикаторовъ. Она смѣшивается съ водою съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Сродство сѣрной кислоты къ водѣ столь велико, что она отнимаетъ элементы ея отъ веществъ не закисающихъ воды въ готовомъ состояніи. Многія органическія вещества состоятъ изъ углерода, водорода и кислорода. Отнимая отъ нихъ водородъ и кислородъ (элементы воды) остается уголь. Поэтому сѣрная кислота обугливаетъ многія органическія вещества какъ то сахаръ, бумагу, древесину.

Сѣрная кислота растворяетъ почти всѣ металлы, образуя съ нимъ соли. Только платина и свинецъ не измѣняются ею. Она представляетъ весьма сильную кислоту, которая способна вытѣснять почти всѣ другія кислоты изъ солей ихъ.

Основность кислотъ.

Говоря о гидратахъ мы дали опредѣленіе кислотъ и основаній и ученіи понятіе о соли. Мы говорили, что основные и кислотные окислы очень энергично реагируютъ между собою, образуя соли, напримѣръ.

$$KHO + HNO_3 = KNO_3 + H_2O.$$

Это была не единственная реакція образованія соли; соль происходитъ иногда и при дѣйствіи безводныхъ окисловъ металла и металлоида другъ на друга, напр.:

$$SO_3 + CuO = CuSO_4$$

Далѣе, при изученіи различныхъ элементовъ и соединеній мы встрѣтимся съ другими способами образованія солей, такъ напр: онѣ образуются при дѣйствіи кислотъ на свободные металлы:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

при действии кислоты на соли, напр.

$$H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Кроме того соли могут получаться при взаимодействии двух солей, как то:

$$BaCl_2 + Ag_2SO_4 = 2AgCl + BaSO_4$$

и при действии основания на соли:

$$2KHO + CuSO_4 = K_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

Сравнивая формулы солей с формулами соответствующих кислот, мы замечаем, что **соли по составу суть те же кислоты, но только водород у них замещен металлом** напр. HNO_3 и KNO_3, H_2SO_4 и Na_2SO_4 и т.д.

Во всех указанных нами солях мы видим полное отсутствие водорода. Но **это не всегда бывает так.**

При описании получения хлороводорода была приведена такая реакция происходящая при слабом нагревании:

$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl.$$

Полученное тело представляет собою соль, как

по внешнему виду, так и по некоторым своим свойствам.

Из этого примера видим, что в кислоте может замещаться **не весь водород** металлом а только **часть его.** Соли, подобные Na_2SO_4 т.е такія, въ которыхъ весь водородъ замещенъ металломъ называются **средними**, въ отличіе отъ солей, въ которыхъ замещена только часть водорода, называемыхъ **кислыми.** Эти послѣднія рѣзко отличаются отъ первыхъ по свойствамъ: такъ они обладаютъ явно кислотными характеромъ и реагируютъ, какъ кислоты, образуя средніе соли чрезъ замѣщеніе ихъ водорода металломъ, напр.

$$NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + HH.$$

также они реагируютъ и съ основаніями:

$$NaHSO_4 + HHO = NaHSO_4 + H_2O.$$

Во всѣхъ приведенныхъ примѣрахъ сохранилось правило атомности: такъ атомъ водорода кислоты замѣщается одноатомнымъ элементомъ Na пай за пай, образуя сперва кислую соль $NaHSO_4$ и затѣмъ среднюю Na_2SO_4. Поэтому

было, что и всякая другая кислота, подобная H_2SO_4, т.е такая у которой оба водорода способны замещаться металлами может давать также же два ряда солей съ одноатомными элементами. Весьма понятнымъ является также почему HNO_3 и подобныя ей кислоты, т.е содержащія одинъ атомъ водорода даютъ одинъ рядъ солей съ одноатомными элементами. Дѣйствительно и въ этомъ случаѣ замѣщеніе водорода происходитъ не постепенно, какъ въ кислотахъ съ двумя водородами, а сразу, въ одинъ пріемъ. Если бы мы подѣйствовали на такую кислоту, какимъ нибудь двухъатомнымъ элементомъ, напр. Zn или Ba, то, очевидно, одной частицы кислоты было бы недостаточно для образованія соли, такъ какъ Zn эквивалентенъ двумъ атомамъ водорода, и, слѣдовательно, для образованія соли, потребовалось бы двѣ частицы кислоты и соль получилась бы такого состава $Zn\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}$

При взаимодѣйствіи съ кислотами основаній, кислоты обнаруживаютъ подобное раздѣленіе. Тѣ изъ нихъ, которыя вполнѣ насыщаются одной атомомъ одноатомнаго элемента, требуютъ для своего насыщенія и одну частицу основанія (соотвѣтствующаго также одноатомному

элементу).

Так если существует такая реакция:

$$KNO_3 + K = KNO_3 + H$$

то существует и такая.

$$KNO_3 + KHO = KNO_3 + H_2O.$$

Кислоты, насыщающиеся двумя атомами одноатомного элемента требуют и двух частиц основания.

Так, если существует такая реакция:

$$H_2SO_4 + Na_2 = Na_2SO_4 + H_2$$

то существует и такая

$$H_2SO_4 + 2NaHO = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Существуют также кислоты, требующия и большее число частиц основания, так напр. фосфорная:

$$H_3PO_4 + 3NaHO = Na_3PO_4 + 3H_2O.$$

Понятное дело, H_2SO_4 и H_3PO_4 могут соединяться и с меньшим количеством частиц оснований и, как мы уже видели, например с H_2SO_4, образовать кислыя соли. Таким образом видим, что различныя кислоты требуют для своего полнаго насыщения, т. е для образования средней соли не одинаковое количество атомов одноатомных элементов или частиц оснований. Это свойство кислот называется **основностью**. Сами же кислоты раздъляются на **одноосновныя, двухосновныя** и т. д

при чем степень основности кислоты определяется числом атомов водорода, способных замещаться металлом.

Поэтому кислоты HCl, HNO_3 и $HClO_3$ одноосновны, ибо они могут реагировать с основаниями один раз. Кислоты H_2SO_4, H_2SiF_6 – двухосновны, потому что они могут реагировать с основаниями два раза, давать два ряда солей. Точно также кислота H_3PO_4 – трехосновна и т.д.

Можно подумать, что сколько атомов водорода содержит кислота, такую она и имеет основность, но это не всегда так бывает. Например: H_3PO_3 – фосфористая кислота двухосновна, так как ее кислое соединение будет типа: Na_2HPO_3, третий же атом водорода ни при каких условиях не может быть замещен металлом. Еще пример: фосфорноватистая кислота H_3PO_2 – одноосновна. Наконец еще более разительный пример представляет уксусная кислота $C_2H_4O_2$ – она одноосновна, только один атом водорода в ней может замещаться металлом, например $C_2H_3NaO_2$.

Чтобы объяснить подобное различие в свойствах водородных атомов, нужно допустить, что это может только зависеть от расположения водородных атомов

въ частицу, такъ какъ какую бы мы ни взяли кислоту, реакція образованія солей идетъ для всѣхъ кислотъ одинаково, именно черезъ замѣну водорода металломъ. Но слѣдовательно положеніе атома водорода въ кислотахъ, который можетъ замѣщаться металломъ, одинаково.

Поэтому постараемся на основаніи фактовъ выяснить какое положеніе занимаетъ атомъ водорода, который можетъ замѣщаться металломъ и отличіе этого положенія отъ положенія, занимаемаго атомами водорода, которые не могутъ замѣщаться на металлъ. Факты, выясняющіе положеніе атомовъ водорода въ частицѣ кислотъ, мы получимъ при разсмотрѣніи реакцій кислотъ съ хлоромъ.

Возьмемъ для примѣра одну изъ органическихъ кислотъ, именно уксусную. Уксусную кислоту удобнѣе всего взять, потому что всѣ органическія кислоты даютъ вполнѣ аналогичныя реакціи уксусной кислоты.

Уксусная кислота $C_2H_4O_2$ есть тѣло жидкое. Если пропускать черезъ нее хлоръ, то произойдетъ реакція, въ которой одинъ атомъ хлора замѣститъ въ $C_2H_4O_2$

один атом водорода, образуя монохлоруксусную кислоту $C_2H_3ClO_2$, а другой атом хлора соединяется с выделившимся водорода в частицу HCl.

Уравнение этой реакции напишется так:

$$C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl$$

Если пропускать хлор дальше, то в $C_2H_4O_2$ замещается хлором еще один атом водорода. Хлор действуя на $C_2H_3ClO_2$ превращает её в **дихлоруксусную кислоту** $C_2H_2Cl_2O_2$. и образует новую частицу HCl.

Уравнение этой реакции можно написать так:

$$C_2H_3ClO_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2O_2 + HCl.$$

Если же пропускать в $C_2H_4O_2$ хлор Cl до отказа, происходить еще слудующая реакция.

$$C_2H_2Cl_2O_2 + Cl_2 = C_2HCl_3O_2 + HCl$$

т.е образуется через замещение третьего атома водорода в $C_2H_4O_2$ хлором **трихлоруксусная кислота** $C_2HCl_3O_2$.

Четвертый атом водорода в $C_2H_4O_2$ не может быть замещен хлором ни при каких условиях. $C_2H_3ClO_2$, $C_2H_2Cl_2O_2$ и $C_2HCl_3O_2$ носят явный кислотный характер, почему и называются хлоро-уксусными кислотами. Эти хлоруксусные

кислоты в своих реакциях похожи на уксусную кислоту до невероятности. Все они могут замещать водород металлом, но только в количестве одного атома.

На основании сказанного мы вправе заключить, что тот водород, который обусловливает кислотность, который именно способен замещаться металлом, не был замещен в уксусной кислоте хлором и вошел, сохранивши свои кислотные свойства во все хлоруксусные кислоты. Замещены же были хлором только те атомы водорода, которые не способны выделяться на металлы.

Другое произойдет, если мы на ту же кислоту будем действовать пятихлористым фосфором PCl_5. Реакция пойдет так: при пятихлористом фосфоре получается PCl_3O - хлорокись фосфора; уксусная кислота превращается в тело такого состава C_2H_3OCl и выделяется частица хлористого водорода HCl.

Реакцию эту можно изобразить так:

$$C_2H_4O_2 + PCl_5 = PCl_3O + C_2H_3ClO + HCl.$$

Полученное тело C_2H_3ClO уже не обладает кислыми свойствами и не способно обменивать свой водород на металлы. Значит в нем замещен, именно,

тоть атомъ водорода, который обусловливаетъ кислотность, и который способенъ замещаться металлами.

Разсматривая послѣднюю реакцію мы замѣчаемъ, что водородъ вышелъ изъ уксусной кислоты не одинъ, а съ кислородомъ, такъ какъ въ полученномъ тѣлѣ C_2H_3ClO однимъ атомомъ кислорода меньше, чѣмъ въ уксусной кислотѣ.

Отсюда слѣдуетъ, что хлоръ замѣстилъ въ $C_2H_4O_2$ одинъ атомъ водорода, обладающій единицей сродства и одинъ атомъ кислорода, обладающій двумя единицами сродства, что очевидно быть не можетъ, такъ какъ хлоръ одноатоменъ и въ реакціяхъ эквивалентенъ одноатомнымъ элементамъ, или же одноатомной группѣ элементовъ.

Такимъ образомъ остается предположить, что въ нашемъ случаѣ хлоръ замѣстилъ группу атомовъ, обладающую одною единицею сродства, т.е кислородъ съ водородомъ выступили изъ $C_2H_4O_2$ не въ видѣ атомовъ отдѣльныхъ а въ видѣ группы OH — (-O-H), называемой водянымъ остаткомъ или гидроксиломъ.

Чтобы сделать наше рассмотрение более общим, возьмем еще для примера какую-нибудь неорганическую кислоту напр. H_2SO_4, если действовать на нее хлором, так как мы действовали на $C_2H_4O_2$, то оказывается, что ни один водород в ней не замещается и она не дает кислоты аналогичных хлороуксусным.

Из этого следует, что здесь имеют таких водородов, какие мы имели при подобном же действии хлором на $C_2H_4O_2$. Наоборот, если подействовать на серную кислоту пятихлористым фосфором, то произойдет такая реакция.

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + SO_2Cl_2 + 2HCl.$$

которая, как видно, идет совершенно параллельно такой же реакции уксусной кислоты. Мы видим, что и здесь два атома хлора замещают два атома водорода и два атома кислорода, что может быть, только и в данном случае только тогда, если предположить, что водород с кислородом соединен в виде одноатомной группы – OH.

Таким образом из этих примеров видим, что только те водороды кислородных кислот могут

замещаться металлом, которые находятся въ нихъ въ видѣ водяныхъ остатковъ.

Понятно, что количество водныхъ остатковъ въ частицѣ кислоты обусловливаетъ собою степень основности ея. Такъ напримѣръ, уксусная кислота одноосновна, потому что содержитъ одинъ водный остатокъ. Это видно изъ структурной формулы ея, представляющей единственно возможную комбинацію: $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C\overset{=O}{\underset{-OH}{}}$. На тѣхъ же основаніяхъ сѣрная кислота двухосновна

$$S\overset{-O-OH}{\underset{-O-OH}{}} = SO_4H_2 = SO_2(OH)_2$$

Группа атомовъ въ частицѣ кислоты, остающаяся послѣ отнятія всѣхъ водныхъ остатковъ, называется **кислотнымъ радикаломъ**. и носитъ особое названіе для каждой кислоты. Такъ, радикалъ сѣрной кислоты будетъ SO_2 – сульфурилъ. Радикалъ сѣрнистой кислоты $H_2SO_3 = S\overset{-OH}{}-O-OH$ будетъ SO – тіонилъ.

Для того, чтобы водородный атомъ проявлялъ способность замещаться металлами, нужно необходимо, чтобы онъ былъ непремѣнно связанъ съ атомами кислорода. Онъ можетъ быть связанъ и другими какими металлоидами. Въ этомъ

случаю энергія кислоты будетъ зависѣть отъ энергіи того металлоида, съ которымъ связанъ ея водородъ. Чѣмъ сильнѣе будетъ въ металлоидѣ его металлоидная энергія, тѣмъ энергичнѣе кислота. Напримѣръ хлоръ представляетъ собою такой же сильный металлоидъ, какъ и кислородъ, поэтому соляная кислота HCl въ высшей степени энергична. Сѣра гораздо слабѣе кислорода по своей энергіи и поэтому сѣроводородъ очень слабая кислота. Наконецъ азотъ обладаетъ весьма слабой энергіей - его соединеніе съ водородомъ NH_3 вовсе не обладаетъ кислыми свойствами, а наоборотъ даже реагируетъ какъ основаніе. Для того чтобы водородъ въ соединеніи съ азотомъ обладалъ кислыми свойствами, необходимо, чтобы онъ былъ присоединенъ къ нему посредствомъ какого нибудь сильнаго металлоида, напримѣръ, кислорода, такъ напримѣръ $HNO_2 = H-O-NO$ имѣетъ уже нѣкоторую энергію.

Что водородъ проявляетъ кислыя свойства только находясь въ связи съ сильными металлоидами - это легко можно объяснить. Было

в томъ, что металлы обладаютъ вообще сильнымъ сродствомъ къ металлоидамъ и благода= ря этому сродству ~~(и благодаря этому)~~ они вытѣ= сняютъ водородъ изъ его соединеній съ металлоидами для того, чтобы самимъ соединиться съ послѣдни= ми. Поэтому-то водородъ въ связи съ хлоромъ и кислородомъ легко замѣщается металлами въ связи съ сѣрой — гораздо слабѣе, а съ азотомъ долго вовсе не замѣщается, такъ какъ азотъ не имѣетъ почти никакого сродства къ ме= таллами.

Сѣрный ангидридъ.

SO_3.

Сѣрной кислотѣ соотвѣтствуетъ ангидридъ называемый — сѣрнымъ ангидридомъ,

Ангидридъ есть гидратъ минусъ вода.

$$H_2SO_4 - H_2O = SO_3$$

$$SO_2\overset{OH}{\underset{OH}{}} - H_2O = SO_2\overset{OH}{\underset{OH}{}} = SO_3$$

Этотъ сѣрный ангидридъ образуется при пря= момъ соединеніи сѣрнистаго ангидрида съ кисло= родомъ

$$SO_2 + O = SO_3.$$

Смѣсь SO_2 и кислорода при обыкновенныхъ усло=

воздухъ, равно какъ при нагрѣваніи, или на солнечномъ свѣтѣ (свѣтѣ.) остается безъ измѣненія, но если пропускать ее медленнымъ токомъ надъ слоемъ накрытой порошкообразной платины, такъ называемой платиновой черни, то происходитъ соединеніе, и образовавшійся сѣрный ангидридъ можно тотчасъ-же узнать по цѣлому, бѣлому, туману, который появляется при выходѣ газа изъ сосуда на воздухъ. Платина при томъ не претерпѣваетъ никакого измѣненія и дѣйствуетъ не разъясненнымъ еще образомъ только черезъ прикосновеніе съ газовою смѣсью. Можетъ быть явленіе это зависитъ отъ свойства платины концентрировать на своей поверхности кислородъ, который въ такомъ сгущенномъ видѣ дѣйствуетъ на сѣрнистый ангидридъ. Вмѣсто чистой платины для вышеупомянутой цѣли употребляютъ также платинированный асбестъ минералъ - называемый также горнымъ льномъ, и покрытый съ поверхности тонкимъ слоемъ платины. Сѣрный ангидридъ получается изъ такъ называемой нордгаузенской, дымящей сѣрной кислоты, которую можно разсматривать, какъ растворъ ангидрида въ сѣрной кислотѣ. При слабомъ нагрѣваніи такой кислоты въ ретортѣ, ангидридъ улетучивается изъ

ней и собирается в охлаждаемый приемник в виде легкоплавкой кристаллической массы.

Свойства

Сернный ангидрид представляет собою при низких температурах твердое белое, кристаллическое тело плавящееся при 16°. Кипит он при 46°. Сернный ангидрид дымит на воздухе и отличается своим сродством к воде. Брошенный в воду, он растворяется с сильным шипением, образуя серную кислоту.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Из серной кислоты SO_3 может быть получен если на H_2SO_4 подействовать веществом, имеющим более сильное сродство к воде. Таким веществом является фосфорный ангидрид. Реакцию для ученья ведут при нагревании

Пиросернная
или
Нордгаузенская, дымящая сернная кислота.

$$H_2S_2O_7.$$

Из всех под этим названием кислота, не есть какое либо особое химическое соединение, а представляет сернную кислоту, содержащую в растворе более или менее количество сернаго ангидрида. В прежнее время

она готовилась главным образом на Гарце, в городе Нордгаузен и оттуда поступала в продажу. В настоящее время Нордгаузен ее давно уже не производят.

Эта дымящая серная кислота представляет густую маслянистую жидкость, по большей части, бурого окрашенную обуглеными частичками пыли и отличающуюся от обыкновенной серной кислоты тем, что дымит на воздухе вследствие соединения выделяющегося из нея ангидрида со влагою воздуха.

Если от двух частиц серной кислоты отнять одну частицу воды, то получится тело $H_2S_2O_7$. Образование и строение его может быть выражено формулой.

$$\begin{matrix} SO_2\langle OH \\ SO_2\langle OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} SO_2\langle OH \\ \quad O \\ SO_2\langle OH. \end{matrix}$$

Заключая два остатка $H_2S_2O_7$ представляет двуосновную кислоту. Кромѣ того по способу образования это есть ангидрид.

Дымящая серная кислота получается из железного купороса. Эта зеленая кристаллическая соль состоит из серноокисной закиси железа и воды. и составлена по формуле: $(SO_2)O_2Fe + 7H_2O$. При нагре-

ваніи на воздухѣ она легко отдаетъ 6 частицъ воды, седьмую же частицу теряетъ трудно и притомъ отчасти разлагается. По выпареніи обезвоженная соль накаливается въ глиняныхъ ретортахъ, соединенныхъ съ глиняными же пріемниками и разлагается при этомъ на сѣрный ангидридъ, сѣрнистый ангидридъ и окисъ желѣза, остающаяся въ ретортѣ. Окисъ желѣза представляетъ темно-красный порошокъ, употребляемый для отдѣлки полировки стекла и металловъ, а также какъ краска - мумія. Сѣрнистый ангидридъ при этомъ улетучивается а сѣрный ангидридъ остается въ охлаждаемомъ пріемникѣ.

Процессъ происходитъ по слѣдующему уравненію.

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Небольшого количества воды, удержанной обезвоженнымъ желѣзнымъ купоросомъ, достаточно для того, чтобы находящійся въ пріемникѣ сѣрный ангидридъ превратился въ жидкую дымящую сѣрную кислоту

$$2SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7.$$

Производныя сѣрной и сѣрнистой кислоты

Если мы не будемъ имѣть *вида* графической формулы

химическаго соединенія, будемъ замѣщать въ немъ одинъ элементъ или цѣлую группу другими элементами или группами, то получатся тѣла, называемыя **производными химическаго соединенія**. Съ этой точки зрѣнія **соли — производныя кислотъ**, потому что онѣ получатся замѣщеніемъ въ кислотѣ нѣсколькихъ атомовъ водорода металлами.

Разсмотримъ производныя сѣрнистой и сѣрной кислотъ. Особенно интересными здѣсь являются галоидопроизводныя если H_2SO_3 или $SO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ замѣстимъ оба водныхъ остатка хлоромъ, то и получимъ галоидо производную сѣрнистой кислоты, называемую **двухлористымъ тіонилломъ**.

Если же въ сѣрной кислотѣ H_2SO_4 или $SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ замѣстить оба водныхъ остатка хлоромъ, то получимъ $SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = SO_2Cl_2$ - тѣло называемое **хлористымъ сульфурилломъ**

Хлористый тіонилъ получается дѣйствіемъ сухого сѣрнистаго ангидрида на нагрѣтый пятихлористый фосфоръ.

$$SO_2 + PCl_5 = PCl_3O + SOCl_2$$

Хлористый же сульфурилъ получается дѣйствіемъ избытка PCl_5 на сѣрную кислоту

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + SO_2Cl_2 + 2HCl$$

или при действии сухого хлора на смесь равных объемов сернистого ангидрида и хлора

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Как $SOCl_2$ так и SO_2Cl_2 суть бесцветные жидкости с едким и острым запахом кипящие первая при 78° а вторая при 77°.

Самыя замечательныя изъ реакцiи, суть реакцiи ихъ съ водою.

Хлористый сульфурилъ водою разлагается на хлороводородъ и сернцю кислоту.

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_{2OH}^{OH} + 2HCl$$

Хлористый же тионилъ разлагается водою на хлороводородъ и сернистую кислоту

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO_{OH}^{OH} + 2HCl$$

Хлористый сульфурилъ и хлористый тионилъ иначе называютъ хлорангидридами сернои и сернистой кислотъ.

Если бы кислоты замѣщать хлоромъ не всѣ водные остатки, то получаются такие называемые хлоргидратами кислотъ. Для сернои кислоты извѣстенъ такой хлоргидратъ, состава его SO_{2Cl}^{OH}. Его называютъ хлоргидратомъ сульфурилъ. Водные остатки кислотъ вообще можно

замещать не только элементарные, но и целые группы элементов. Так, например, если в сернистой кислоте $SO_2{}^{OH}_{OH}$ заместить один водный остаток радикалом азотной кислоты NO_2.

$$HNO_3 - HO = NO_2$$

то получится тело состава $SO_2{}^{HO}_{NO_2}$ представляющее собой известные нам камерные кристаллы. Действительно, процесс образования камерной кислоты идет по такому уравнению

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = SH_2O_4 + NO.$$

Камерные же кристаллы образуются, как мы видели при недостаточном притоке водяного пара; значит сернистому ангидриду не хватало при этом одного водного остатка, который и замещается группой NO_2. Реакция образования камерных кристаллов шла так:

$$2SO_2 + H_2O + 3NO_2 = 2SO_2{}^{OH}_{NO_2} + NO$$

Водою $SO_2{}^{OH}_{NO_2}$ разлагается давая серную кислоту.

Сероватистая кислота

$H_2S_2O_3$.

$H_2S_2O_3$ в свободном состоянии существует только несколько минут.

Щелочные соли ее (калия или натрия) имеющие технические применения получаются кипячением раство-

ра сернокислых солей с серным цветом

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Весьма замечательно и важно свойство серноватистого натра, равно как и других растворимых солей серноватистой кислоты, легко растворять хлористое, бромистое и иодистое серебро, при чем образуются легко растворимые двойные соли. Свойство это важно главным образом, для фотографии именно для фиксирования (укрепления) негативов. После того, как пластинка, покрытая тонким слоем серебряного соединения, была помещена в камеру-обскуру для получения фотографических изображений и иодистое серебро разложилось где в тех местах, на которые действовал свет, необходимо бывает удалить с пластинки все неразложенное светом иодистое серебро. Это достигается погружением пластинки в водный раствор серноватистого натра, который не действует на иодистое серебро, уже разложенное светом.

Выделенная $H_2S_2O_3$ более крепкими кислотами из ея солей

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$

существует только несколько минут, и сейчас

же распадается на составные части: сернистую кислоту и серу

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

Гидросернистая кислота

$$H_2SO_2$$

Гидросернистая кислота получается в виде соли при действии цинка на водный раствор сернистого ангидрида. Процесс образования ея состоит из нескольких реакций

Сначала сернистая кислота реагирует с цинком, выделяя водород.

$$H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + 2H.$$

Этот водород находясь в состоянии выделения реагирует с сернистой кислотой, раскисляя её

$$H_2SO_3 + 2H = H_2SO_2 + H_2O.$$

Образующаяся гидросернистая кислота реагирует тотчас же с цинком.

$$H_2SO_2 + Zn = ZnSO_2 + H_2$$

Таким что в результате получается цинковая соль гидросернистой кислоты. Из этой соли можно получить и свободную гидросернистую кислоту, вытесняя её щавелевой кислотой. (Минеральными кислотами нельзя, потому что они её разрушают).

Гидросернистая кислота представляет собою желтоватую жидкость со сильным запахом SO_2. Она как и ея соли весьма непрочна и отличается своими сильными средствами к кислороду. Это свойство ея утилизируется для определения количества растворенного в воде кислорода.

Въ статье о водѣ мы говорили, что пригодность ея для питья зависитъ отъ количества растворенныхъ въ ней газовъ, свойство же гидросернистой кислоты легко окисляться даетъ весьма точный способъ опредѣленія этого количества

Дѣло заключается въ слѣдующемъ: H_2SO_2 способна обезцвѣчивать нѣкоторыя органическія краски, напримѣръ вѣю сюрге, причемъ это обезцвѣчиваніе идетъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ при дѣйствіи H_2O_2, при этомъ она разрушаетъ этотъ пигментъ, окисляясь на счетъ его кислорода, если мы подкрасимъ воду, въ которой будемъ опредѣлять количество растворенного кислорода, этимъ пигментомъ, то подливая осторожно $H_2O_2S_2$ мы не получимъ сразу обезцвѣчиванія, такъ какъ прилитая H_2SO_2 будетъ оки-

слагается на счет кислорода, растворенного в воде, и так будет до тех пор, пока весь растворенный кислород не израсходуется. Следующая затем прилитая капля H_2SO_2 торжественно обесцветит раствор и поэтому дальнейшие прилитые кислоты прекращают. Зная количество потраченной H_2SO_2 легко вычислить по реакции окисления

$$H_2SO_2 + O = H_2SO_3$$

и количество кислорода, пошедшее на него.

Селен и Теллур образуют с кислородом соединения вполне аналогичные кислородным соединениям серы. Так они образуют кислоты H_2SeO_4 - селеновую, H_2SeO_3 - селенистую, H_2TeO_4 теллуровую и H_2TeO_3 теллуристую, аналогичные H_2SO_4 и H_2SO_3.

Группа азота.

К этой группе принадлежат элементы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Эти элементы представляют такую же постепенность в изменении их физических и химических свойств

Эти элементы представляют нам постепенность в изменении их физических и химических свойств, как и элементы группы хлора и кислорода.- постепенность, находящуюся в тесной связи с их атомными весами. С увеличением атомного веса все уплотняется, летучесть и плавкость уменьшаются, и проявляется все более и более металлический характер. Азот есть безцветный газ, фосфор легкое восковидное тело, легко летучее, мышьяк - тело твердое с слабым металлическим блеском, также летучее, и наконец висмут, по наружному виду вполне металл и почти не летуч.

В химическом отношении замечается тоже самое, особенно между крайними членами группы: азот есть металлоид, и некоторые из его окислов образуют энергичные кислоты, из окислов же висмута ни одного кислотного. В висмуте металлический характер значительно преобладает над металлоидным. Так он не соединяется с водородом, а окись висмута Bi_2O_3 сходная по составу с мышьяковистым ангидридом As_2O_3 имеет вполне основные свойства. Поэтому мы рассмотрим висмут при металлах.

И относительно остальных членов группы замечена

также постепенность, особенно если сравнить низшие окислы; низший окисель азота обладает прочным кислотным характером, окислы фосфора и мышьяка тоже могут давать кислоты, но они не прочны: стремятся соединиться с кислородом и образовать высшие окислы. Низший окисель сурьмы обладает двойственным характером: он является, то кислотой, то основанием.

С трема аномалии водорода элементы группы азота дают газообразные соединения NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 с постепенно ослабевающим щелочным характером.

Азот.

№ 14.

Азот очень распространенный в природе элемент. В начале курса мы неоднократно упоминали о том, что в атмосфере воздуха в виде механической смеси с кислородом находится около 79% азота, т.е что отношение его к кислороду воздуха приблизительно равно $\frac{4}{5} : \frac{1}{5}$. При этом мы упоминали, что он смягчает так сказать, средствами разрушающим кислород, который в чистом виде действует сильно окисляющим, сгорающим образом. Этим однако не

назначеніе азота въ природѣ. Несмотря на (свою) главную индифферентность азота къ соединенію, мы встрѣчаемъ азота присутствіе почти во всѣхъ органическихъ тѣлахъ растительнаго и животнаго происхожденія. Правда азотъ до нѣкоторой степени способенъ подъ вліяніемъ электричества соединяться съ кислородомъ воздуха давая различные окислы азота. Эти послѣдніе встрѣчаемъ съ водородными соединеніями азота, которыхъ всегда находится много въ воздухѣ, и приходя въ соприкосновеніе съ водяными парами, даютъ азотную кислоту, которая падая на землю и входя въ почву встрѣчается тамъ съ солями различныхъ металловъ, какъ напр. калія, натрія и др. образуя различныя селитры, которыя и могутъ служить источникомъ азота для питанія растеніямъ, но судя по тому ничтожному количеству этого элемента, которое мы встрѣчаемъ въ растеніяхъ, которое съ увѣренностью сказать, что количество азота встрѣчающагося въ почвѣ въ видѣ различныхъ солей, далеко не достаточно, такъ какъ оно ничтожно въ сравненіи съ тѣмъ количествомъ, которое въ дѣйствительности содержится въ органическихъ тѣлахъ. Азотныя соединенія входящія въ составъ растеній и животныхъ, имѣютъ въ нихъ первостепенное значеніе. Ни одной рас-

питательной или животной клѣтки безъ содержанія какого нибудь азотистаго соединенія не существуетъ. Поэтому весьма основательно полагаютъ, что растенія заимствуютъ азотъ не только изъ почвы но и прямо изъ воздуха, гдѣ его вполнѣ достаточно. Дѣйствительно, по изслѣдованіямъ послѣдняго времени оказалось, что низшія растенія и микроорганизмы поглощаютъ газообразный азотъ прямо изъ воздуха и это обстоятельство разъясняетъ намъ существованіе громаднаго количества азота въ органическихъ веществахъ.

Свойства. Азотъ есть безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса. Удѣльный вѣсъ его 14 (Н=1) или 0,972 (воздухъ=1) Слѣдовательно онъ немного легче воздуха. Азотъ хотя съ трудомъ, но сгущается въ жидкость, кипящую при -212° въ почти ни въ чемъ не растворяется, за исключеніемъ воды, впрочемъ и въ той очень трудно растворимъ: въ количествѣ всего 2% по объему.

По **химическому** характеру азотъ есть только весьма **индифферентное**, трудно вступающее въ химическія реакціи. Прямо азотъ соединяется только съ весьма немногими элементами. - **бором, титаном, кремніемъ** и то только при высокой температурѣ. Онъ не поддерживаетъ ни горѣнія ни дыханія. Горящая свѣча въ немъ

туснеть животныя задыхаются, но не по ядовитости азота а только вслѣдствіе отсутствія кислорода. Въ воздухѣ онъ умѣряетъ сильное дѣйствіе кислорода.

Добываніе. Азотъ можетъ быть полученъ изъ атмосфернаго воздуха отнятіемъ отъ него кислорода. Для этой цѣли подъ стеклянный колокольчь, наполненный воздухомъ и опрокинутый надъ водою, сжигаютъ кусочекъ фосфора, который поглощаетъ весь кислородъ и соединяется съ нимъ съ образованіемъ бѣлыхъ паровъ фосфорнаго ангидрида, немедленно растворяющагося въ водѣ. Вслѣдствіе этого вода поднимается въ колоколъ и остановится такъ если въ немъ не замѣчается болѣе бѣлыхъ паровъ, состоитъ почти изъ чистаго ~~кислорода~~ азота. Этимъ однако способомъ нельзя получить азотъ вполнѣ чистымъ, потому что горѣніе фосфора подъ колоколомъ идетъ только до извѣстнаго предѣла, при которомъ оставшійся кислородъ уже не способенъ присоединяться къ фосфору. Для того, чтобы получить вполнѣ чистый азотъ лучше съ возможно бо́льшею поверхностью нагр въ видѣ мѣдныхъ опилокъ накаливаютъ въ тугоплавкой стеклянной трубкѣ и пропускаютъ надъ него изъ газометра медленный токъ воздуха. Газъ выходящій изъ другого конца трубки будетъ азотъ.

Новый еще способъ полученія азота основывается на

МВТУ им. Баумана
БИБЛИОТЕКА

свойствъ азотисто-кислаго аммонія распадается при нагрѣваніи на азотъ и воду.

$$N_2H_4O_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Атмосферный воздухъ.

Воздухъ или газовая атмосфера окружающая земной шаръ, представляетъ главнымъ образомъ смѣсь **азота** и **кислорода** съ измѣняющейся примѣсью водяныхъ паровъ и угольнаго ангидрида и примѣсью въ количествѣ 1% количества азота, находящагося въ воздухѣ, **аргона**. Какъ случайныя примѣси въ немъ встрѣчаются еще нѣкоторые другіе газы (амміакъ, озонъ) и пары, образующіеся **взаимнодѣйствіемъ** главныхъ составныхъ частей воздуха. Кромѣ того въ видѣ пыли, почти всегда, встрѣчаются въ немъ минеральныя тѣла, земного и космическаго происхожденія, и органическія тѣла.

Чистый и сухой воздухъ состоящій изъ кислорода и азота, въ 14,46 раза тяжелѣе водорода. Одинъ литръ его вѣситъ при 0° и 760 миллиметрахъ давленія 1,293 грамма. Онъ въ 773 раза легче воды.

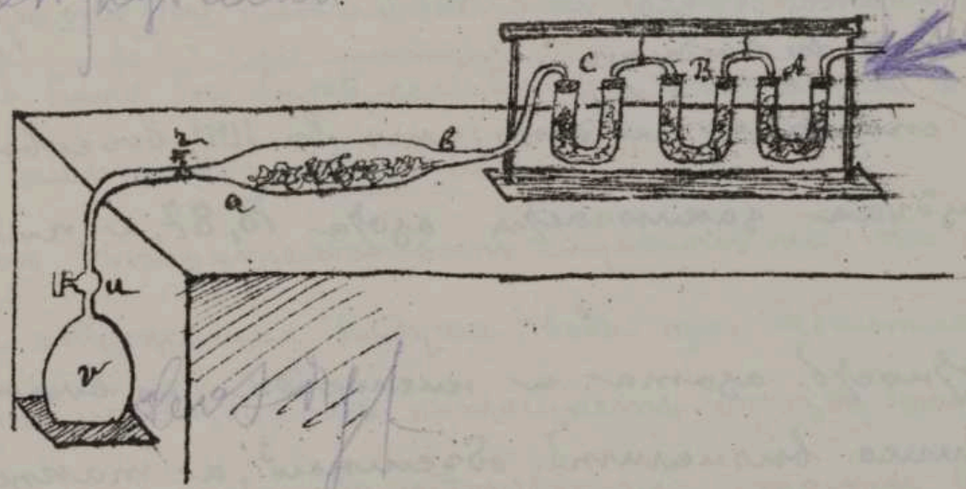
Вѣсовой и объемный составъ воздуха.

Составъ воздуха выражается количествомъ заклю-

ющихся в нем азота и кислорода, так как другие примеси незначительны и более или менее случайны.

Весовой состав воздуха определялся Гэссенгом и Дюма аналогичным образом. Баллон V (черт. 44) вместимостью около 20 литров соединен с трубкой ав, наполненной металлической медью. Баллон и трубка, из которых предварительно удален воздух были взвешены. Изогнутая трубка А. В. С содержащая едкое кали и серную кислоту для очищения анализируемого воздуха. от углекислого ангидрида и водяных паров. Затем, накаливают трубку с медью и откры-

Черт. 44.



вая краны a и b заставляют воздух входить медленной струей через изогнутую трубки с едким кали и через трубку с медью в пустой шар. В изогнутых трубках воздух очищается от посторонних примесей, а в трубке a и в накаленная медь отнимает от него весь кислород так что в баллон входит только чистый азот. Затем вывинчивают трубку a и баллон V. Привес первой дает нам количество кислорода, а привес баллона V количество азота заключавшихся в воздухе.

Таким способом найдено, что в 100 весовых частях воздуха заключается азота 76,27, а кислорода 23,13.

Зная плотность азота и кислорода по весовому составу легко вычислить объемный, а также и удельный вес воздуха.

Многочисленные определения состава воздуха, показали полную одинаковость его состава, как в тех случаях когда он был собран, над поверхностью материков, так и в тех случаях когда его брали с поверхности морей, или из высших достигнутых атмосферных слоев. Такое постоянство состава могло бы привести к заключению, что воз-

Такое постоянство состава могло бы привести к заключению что воздух есть химическое соединение кислорода и азота. Это однако опровергается следующими обстоятельствами. Смешением 21 объема кислорода с 79 объемами азота получается продукт во всех отношениях тождественный с атмосферным воздухом, освобожденным от углекислого газа и водяных паров. Но при таком синтезе воздуха не замечается ни малой доли изменения температуры смешиваемых газов, которое непременно должно было бы быть, если бы при смешении этом происходило химическое соединение.

Другим доказательством служит то, что прокипяченная, не содержащая воздуха, вода при взбалтывании с атмосферным воздухом поглощает гораздо более кислорода, нежели азота, вследствие чего остается воздух более кислорода нежели азота, вследствие чего остается воздух более бедный кислородом. Третье доказательство основывается на диффузии воздуха. Если заставить атмосферный воздух диффундировать через пористые тела в какой либо третий газ, то удельно легчайший азот диффундирует в большем количестве нежели более плотный кислород. - Затем самый состав воздуха

воздуха показывает что обе составныя части его находятся не въ химическомъ соединеніи. Всякое химическое соединеніе содержитъ свои составныя части не только въ постоянномъ, но и въ такомъ высокомъ отношеніи какое соотвѣтствуетъ атомнымъ вѣсамъ этихъ элементовъ или ихъ кратнымъ числомъ. Азотъ и кислородъ составляющіе воздухъ хотя и содержатся въ немъ какъ намъ извѣстно въ постоянномъ объемномъ и вѣсовомъ отношеніи но вмѣстѣ съ тѣмъ не находятся между собою въ простомъ или въ какомъ либо кратномъ атомномъ отношеніи.

Кромѣ главныхъ составныхъ частей азота и кислорода въ немъ содержится всегда немного водяныхъ паровъ и углекислаго ангидрида. Количество водяныхъ паровъ въ воздухѣ зависитъ отъ температуры. Обыкновенный воздухъ содержитъ только 50% того количества влаги, которое требуется для полнаго насыщенія его. Углекислый ангидридъ заключается въ 1 объемѣ воздуха въ количествѣ отъ 2 до 6 десятитысячныхъ долей. Въ жилыхъ помѣщеніяхъ содержаніе его выражается въ тысячныхъ долях отъ 0,003-0,005. Если принять во вниманіе водяные пары и углекислый ангидридъ то составъ воздуха выразится такъ: На 100 объемовъ воздуха придется:

78,35 об. азота
20,77 — кислорода
0,84 " водяного пара
0,04 " углекислого газа
100,00.

Соединения азота съ водородомъ.

Аммiакъ

NH_3.

Азотъ при нѣкоторыхъ особыхъ условiяхъ можетъ прямо соединяться съ водородомъ. Такъ, если черезъ смѣсь азота съ водородомъ, пропустить тихiй - тлѣющiй разрядъ индукцiоннаго тока или же привести въ соприкосновенiе водородъ и азотъ въ состоянiи выдѣленiя (in statu nascendi) то они соединяются и образуютъ аммiакъ:

$$N + 3H = NH_3$$

Это соединенiе довольно распространено въ природѣ: въ водѣ, въ особенности дождевой, и почвѣ всегда содержатъ малыя количества аммiака свободнаго или соединенiй его. Аммiакъ часто употребляется въ обиходѣ, какъ для техническихъ, такъ и для лекарственныхъ цѣлей, въ видѣ водянаго раствора, который называютъ нашатырнымъ спиртомъ.

Способы полученiя аммiака тѣсно связаны съ его хи-

мическими свойствами, поэтому описания их будут даны после рассмотрения этих свойств.

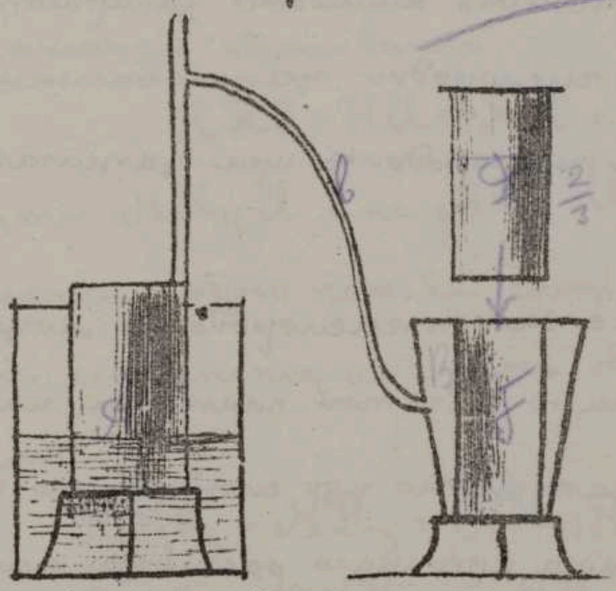
Физические свойства. Аммиак есть бесцветный газ с сильным характерным запахом. Удельный вес его 0,591. Под давлением 6,5 атмосфер или при охлаждении до -50° он сгущается в подвижную жидкость

В воде аммиак растворяется весьма легко с отделением тепла. Одна часть воды при 0° поглощает до 1050 объемов аммиака. Если запаянную у одного конца стеклянную трубку наполнить сухим аммиаком и открытым концом погрузить в воду, то она быстро наполнится водой. Водный раствор имеет все химические свойства газообразного аммиака и называется в практике нашатырным спиртом. Удельный вес растворов тем меньше, чем больше содержится в них аммиака. При нагревании весь аммиак выделяется.

Сгущенный жидкий аммиак превращаясь в пар поглощает много тепла. Этим пользуются для производства искусственного холода и льда по способу **Жарре**. Прибор его изображен на чертеже 45. Железный цилиндрический сосуд **A** наполненный на половину насыщенным водным раствором аммиака деревянной трубкой **b** сообщается с плоским железным цилиндрическим сосудом **E**, в середину которого на-

ходится цветное цилиндрическое пространство. Цилиндръ A нагрѣваютъ на краровнѣ пока вставленный въ него термометръ не покажетъ извѣстной температуры. При этомъ аммiакъ возгоняется изъ водного раствора въ A, проходитъ черезъ трубку b, удерживающую воду, и сжижается въ пространствѣ B, сосуда F въ прiемникъ. Затѣмъ вынимаютъ цилиндръ A изъ краровни и погружаютъ его въ чашу съ холодной водой, вставивъ пробкой цилиндръ D, наполненный на 2/3 водою въ

Черт. 45.



пространство E и окружаютъ F другимъ проводникомъ тепла, напр. бѣлымъ масломъ. Тогда сжижившiйся въ B легкiй аммiакъ обратно переходитъ въ A поглощаясь водою. При этомъ въ F происходитъ значительное поглощенiе тепла, которое отнимается отъ окружающей среды и вода въ цилиндрѣ D замерзаетъ.

Химическiя свойства. При нагрѣваніи и при дѣй-

ствии индукционной искры аммиак распадается на азот и водород. Подобное разложение происходит, если аммиак пропускать через сплавленный натрий. Последний поглощает азот а водород выделяется. На воздухе аммиак не способен гореть, но горение происходит в атмосфере кислорода.

Для получения пламени аммиака прибор через который выделяется аммиак, опускают в стаканчик с кислородом, при близкой к отверстию стаканчика пламя. В соприкосновении с кислородом и пламенем аммиак загорается и продолжает гореть в кислороде желтоватым пламенем. Смесь аммиака с кислородом при зажигании сильно взрывает.

Соединение аммиака с кислородом может быть вызвано также помощью губчатой платины или тонкой платиновой проволоки - как видно из следующего опыта. Стаканчик, содержащий немного крепкого раствора аммиака, подогревают на лампе и проводят через него струю кислорода. Затем быстро опускают в стакан накаленную платиновую спираль, которая не должна прикасаться к жидкости. Тогда смесь аммиака с кислородом загорается со вспышкой и явление это повторяется пока весь аммиак не будет вытеснен из раствора.

По самым замечательным свойствам аммиака является способность его прямо слагаться с кислотами, образуя солеобразные соединения. Так напр. если впустить в колбу по газоотводной трубке аммиак и хлороводород, то колба моментально наполнится белыми парами их соединения так называемого нашатыря.

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Так как это соединение аналогично по свойствам любым соединениям хлора с металлами, напр. KCl, $NaCl$ и пр. потом и разнятся по образованию

$$KHO + HCl = H_2O + KCl,$$

то его пишут NH_4Cl, а не NH_3HCl, ибо группа NH_4 представляет собою какбы сложный металл.
Подобное же соединение аммиак образует и с другими кислотами

$$HNO_3 + NH_3 = (NH_4)NO_3$$
$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$$

Если сравнить вообще кислотные соединения аммиака с солями металлов, напр. натрия и в особенности находя по них физическим и химическим свойствам, то замечаем большую аналогию, напр. как те, так и другие соединения кристаллизуются в правильных

системах (в кубах). Большею частью легко растворяются в воде, образуя бесцветные жидкости. Не растворимыми являются для аммиака только хлороплатинатное $(NH_4)_2PtCl_6$ и винокислая соль $(NH_4)HC_4O_6$, но именно такие же соединения не растворимы и у калия. Для сравнения химических свойств разематриваемых соединений разсмотрим отношение их к кислотам.

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

и

$$2NH_4Cl + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2HCl$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

т.е серная кислота одинаково вытесняет соляную кислоту как из хлористой соли, также из нашатыря, и сама соединяется с оставшимися теми группами элементов.

Возьмем теперь отношение к основаниям.

$$K_2CO_3 + Ca(HO)_2 = CaCO_3 + 2KHO$$

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Мы видим, что при действии гидрата окиси кальция на углекислые соли аммиака и калия, окись т.е $Ca(OH)_2$ одинаково отнимает у них кислотный радикал, сама соединяется с ними и вытесняется по атому во 1^ом случае гидрат окиси кальция, а 2^ом не гидрат

аммиака $NH_3 + H_2O = NH_4(OH)$ какъ бы слѣдовало опредѣлять, по аналогіи, не просто аммиакъ и водуу.

Эта разница впрочемъ не существенная, легко объясняется тѣмъ, что гидратъ аммиака (если только онъ существуетъ) представляетъ собою тѣло весьма непрочное, распадающееся при выдѣленіи на NH_3 и H_2O. Точно такой же фактъ наблюдается и у нѣкоторыхъ металловъ, какъ-то у ртути, желѣза, напр.

$$Hg_2Cl_2 + 2KHO = 2KCl + Hg_2O + H_2O$$

Такимъ образомъ соединенія амміака съ кислотами носятъ вполнѣ характеръ солей металловъ, позтому за сложнымъ радикаломъ NH_4 который стоитъ въ этихъ соединеніяхъ на мѣстѣ металла и вообще разсматриваетъ какъ одноатомный металлъ, признаютъ металлическій характеръ и называютъ его **аммоніемъ**, а разсматриваемыя соединенія **солями аммонія**, напр. NH_4Cl - хлористый аммоній. $(NH_4)_2SO_4$ сѣрнокислый аммоній и т.д.

При допущеніи существованія аммонія NH_4 можно разсматривать водный растворъ аммиака, какъ гидратъ аммонія $NH_4(OH)$ т.е какъ химическое соединеніе аммиака съ водою. Такой взглядъ

подтверждается тем, что при растворении аммиака в воде температура смеси значительно повышается. Кроме того, вода при низких температурах растворяет аммиак почти в таком количестве какое требуется формулой т.е на 18 г. воды - 17 г. аммиака. Гипотетический гидрат аммония должен быть причислен к сильным основаниям: он имеет сильную щелочную реакцию и способен вытеснять многие металлические основания из их солей.

На вышеописанных свойствах аммиака основан **лабораторный способ его получения**. Берут негашеную известь, гасят её водою, которой прибавляют столько, чтобы образовалась густая кашица и вносят туда куски нашатыря или его раствор и нагревают.

Тогда происходит реакция

$$2(NH_4)Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Для осушения выделяющегося аммиака его нельзя пропускать через серную кислоту или хлористый кальций, так как он с ними реагирует, а нужно через твердый едкий калий или через негашеную известь. Аммиак еще может образоваться при

ными соединениями водорода и азота, если они находятся в состоянии выделения, т.е когда атомы их еще не связаны в молекулы. В подобных условиях они находятся при реакции между цинком и азотной кислотой. Как известно цинк будет вытеснять из кислоты водород.

$$2HNO_3 + Zn = Zn(NO_3)_2 + H_2$$

Этот водород действует на остальную массу азотной кислоты расщепляющим образом, т.е отнимает кислород, требуемый для образования H_2O и поэтому переводит азотную кислоту в низшие степени окисления, как то азотистую кислоту HNO_2, азотноватый ангидрид NO_2, окись и закись азота. напр.

$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O$$

$$2HNO_3 + H_2 = 2NO_2 + 2H_2O \text{ и т.д.}$$

До какой именно степени произойдет раскисление это зависит от концентрации HNO_3. Чем она крепче, тем ниже получающийся оксисел. При достаточно крепкой HNO_3 получается даже чистый азот. Вот этот то азот приходя в соприкосновение с водородом в момент его выделения. и образует аммиак. Этот аммиак не выделяется, а тут же соединяется с азотной кислотой, образуя азотно-аммиачную соль $HNO_3 + NH_3 = (NH_4)NO_3$

Подобным же образом аммиак образуется в природе, именно при гнiении органических азотосодержащих веществ.

Гнiение - это есть процесс в котором путем перемещения всех элементов из сложных органических соединений получаются тела простого состава. Если при этом имеется свободный доступ воздуха, то превращения сложных соединений в простые происходит посредством окисления их и в результате получаются главным образом CO_2, H_2O и HNO_3, если же приток воздуха был незначителен, то превращение идет путем раскисления или восстановления. В этом случае в числе конечных продуктов вместо HNO_3 получается NH_3. Образование аммиака происходит вследствие встречи свободных азота и водорода в момент выделения.

Аммиак образуется еще при сухой перегонке, процессе подобном во всех отношениях гнiению.

Сухая перегонка состоит в том, что органические вещества подвергаются сильному нагреванию в закрытом пространстве без доступа воздуха. Этим процессом пользуются между

прошлых для получения светильного газа из дерева, каменного угля и других тому. Образующийся при этом аммиак считается вредной примесью светильного газа, поэтому последний очищают, пропуская его через воду, которая поглощает аммиак. Вот эта так называемая, газовая вода и служит в практике главным источником получения аммиачных соединений. Ее насыщают кислотами HCl, H_2SO_4 выпаривают и таким образом получают аммиачные соли, которыми пользуются при различных производствах и лабораторных работах.

Гидроксиламин
NH_3O.

Гидроксильная называется водный остаток OH, а аминная тела, содержащая остаток аммиака NH_2. Гидроксиламин $NH_2(OH)$ содержит оба эти остатка, отчего и произошло его название.

Кроме аммиака известно еще водородное соединение азота - **гидроксиламин**, который рассматривают как аммиак, в котором один атом водорода замещен водным остатком: $N\begin{matrix}H\\HO\\H\end{matrix} = NH_2(OH)$

Но такой взгляд не подтверждается свойствами. Из последнего недостаточно, чтобы вывести

заключался водный остаток. Гидроксиламин получается следующим образом: через смесь соляной кислоты и олова пропускают окись азота, тогда водород образующийся от взаимодействия соляной кислоты и олова, отвечает в момент выделения на окись азота и образует с нею гидроксиламин.

$$NO + 3H = H_2NO.$$

Впрочем гидроксиламин не выделяется, он тут же соединяется с избытком соляной кислоты образуя хлористое соединение состава NH_3OHCl.

Гидроксиламин подобно аммиаку представляет собою основание, способное образовать с кислотами соли. Для него известны соли азотно-кислая, сернокислая хлористое соединение. Сам же он не был получен в свободном состоянии, хотя известен его водный раствор. Последний получается при действии гидрата бария на раствор сернокислой соли гидроксиламина.

$$Ba(OH)_2 + (NH_3O)_2SO_4 = BaSO_4 + 2NH_3O + 2H_2O.$$

Нерастворимый сернокислый барий $BaSO_4$ осадок, а NH_3O остается в растворе из которого нельзя не нагревая его, ни испаряя выделить его без разрушения.

Изъ водородныхъ соединеній азота кромѣ описанныхъ нами (амміака и гидроксиламина слѣдуетъ еще о гидразинѣ или діаминѣ и азотистоводородной кислотѣ.

Гидразинъ или Діаминъ

N_2H_4

Гидразинъ - вещество въ высшей степени нѣжное, является производнымъ т.н. діаминовъ. Именно когда двѣ амидныя группы NH_2 взаимно соединены однимъ средствомъ $\frac{NH_2}{NH_2} = N_2H_4$, то является свободный гидразинъ или амидо-амміакъ. Онъ полученъ въ свободномъ состояніи въ послѣдніе два года при помощи органическихъ веществъ, о которыхъ говоритъ намъ, по незнанію органической химіи невозможно.

Азотисто-водородная кислота.

N_3H.

N_3H имѣетъ кислотный характеръ и поэтому это соединеніе носитъ названіе азотисто водородной кислоты. Ея натровая соль получается слѣдующимъ образомъ: Пропусканіемъ сухого амміака надъ металлическимъ натріемъ получаютъ тѣло состава NH_2Na

$$NH_3 + Na = NH_2Na + H$$

Если же на NH_2Na подѣйствовать закисью азота, то

получают натриевую соль азотистоводородной кислоты

$$NH_2Na + N_2O = N_3Na + H_2O$$

Из натриевой соли N_3Na самую азотистоводородную кислоту можно получить действием разбавленной серной кислоты

$$2N_3Na + H_2SO_4 = 2N_3H + Na_2SO_4$$

Азотистоводородная кислота очень непрочная. Ее серебряная соль есть чрезвычайно взрывчатое вещество. Достаточно одного миллиграмма ее, чтобы пробить очень толстые стенки. Подобные взрывчатые соединения представляют соли ее и с другими благородными металлами.

По свойствам азотистоводородная кислота напоминает галоидоводородные кислоты, особенно хлороводородную, но неравенно энергичнее последней. Представляет собою газ своеобразного запаха, растворяется водою в громадном количестве, при этом получается жидкая азотистоводородная кислота.

Раствор азотистоводородной кислоты, насыщенный на холоду, выделяет при нагревании избыток газа при этом получается раствор кислоты определенной крепости. Как это мы имеем

и для галоидоводородных кислот HCl, HBr и пр.

Кислородные соединения азота.

Азот с кислородом дает много соединений:

N_2O - закись азота

NO - окись азота

N_2O_3 - азотистый ангидрид

N_2O_4 - азотноватый ангидрид.

N_2O_5 - азотный ангидрид.

N_2O_7 - надъ азотный ангидрид.

Для тѣхъ окисловъ, которыя на два атома азота имѣютъ нечетное число атомовъ кислорода существуютъ гидраты:

$N_2O + H_2O = 2HNO$ азотноватистая кислота

$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$ азотистая кислота

$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$ азотная кислота.

Всѣ эти степени окисленія способны при подходящихъ условіяхъ легко отдавать свой кислородъ другимъ тѣламъ, поэтому они представляютъ собою сильные окислители. Изъ окисловъ азота самымъ важнымъ въ практическомъ и теоретическомъ отношеніи и самымъ постояннымъ соединеніемъ является азотная кислота. Она и соли ея служатъ источниками

источниками для получения всех остальных окислов азота, поэтому мы с них и начнем разбирать кислородных соединений азота.

Азотная кислота

HNO_3.

Азот под влиянием электрических искр способен прямо соединяться с кислородом. Результатом этой реакции в присутствии воды всегда является азотная кислота. Такое образование азотной кислоты идет постоянно в природе во время грозы от разрядов атмосферного электричества. Образующаяся азотная кислота тотчас же соединяется с присутствующим в воздухе аммиаком, образуя азотно-аммиачную соль. В виде этой соли она поступает в почву и идет на пищу растениям или же вступает тамъ с другими солями и вступает с ними в двойной обмен, образуя азотнокислые соли или селитры. Этим путем образуется в природе калиевая селитра KNO_3 - так называемая **обыкновенная селитра.** - натровая селитра $NaNO_3$ - называемая **кубической** или **американской** или **чилийской**, потому что образует громадные залежи в Чили - и известковая селитра $Ca(NO_3)_2$. Азотная кислота образуется также при гнении азотистых веществ при значительном доступе воздуха и в присутствии щелочей. На этом основании четырехъ тамъ называемыя **искусственныя се-**

литрянницы. Там дело ведется так: берутся отбросы, напр. содержимое выгребных ям, навоз. - всякая содержащая органическая вещества азотистая. перемешивают с известью и хворостом, чтобы придать массе рыхлость и тем облегчить доступ воздуха. и оставляют лежать несколько лет. Массу эту несколько раз перевораживают, для того, чтобы процесс шел равномерно и от времени до времени берут пробы. Наконец, когда убедятся, что процесс, т.е азот органического вещества окислился в азотную кислоту и эта последняя соединилась с известью, - тогда выщелачивают водою образовавшуюся известковую селитру $Ca(NO_3)_2$, хорошо растворимую в воде и действуют на нее поташем:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KNO_3.$$

Получается растворимая $CaCO_3$, а растворимую KNO_3 извлекают из раствора выпариванием или кристаллизацией, очищают и пускают в продажу. Но в последнее время стали пренебрегать этим способом получения селитры, тем более, что открыты громадные залежи селитры в Чили. Из селитры уже можно получить свободную азотную кислоту. Схема приготовления ее такая и всякой другой кислоты, следующая: на ее соли действуют другой кислотой, более энергичной. Из пра-

ними действуют на чилийскую селитру разбавленной серной кислотой и операцию ведут в чугунных ретортах. При низкой температуре реакция идет таким образом:

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = NaHSO_4 + HNO_3$$

при высокой же:

$$H_2SO_4 + 2NaNO_3 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

В последнем случае извлекается из селитры вся азотная кислота, но зато она частью разлагается при такой температуре:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O$$

Поэтому сначала ведут реакцию при низкой температуре, под конец же увеличивают нагревание. Тогда ранее образовавшаяся кислая сернонатровая соль $NaHSO_4$, реагируя с избытком селитры, подобно H_2SO_4 вытесняет азотную кислоту:

$$NaHSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3$$

Из всех участвующих в реакции тел летуча только одна азотная кислота, поэтому она собирается отчасти в приемнике, по охлаждении паров ея. Полученная этим путем продажная азотная кислота не чиста. В ней находится примесь серной кислоты, увлеченной в виде брызг, и соляной. Последняя образуется от того, что в чилийской селитре находится всегда

примѣсей хлористаго натрія, который подъ дѣйствіемъ H_2SO_4 выдѣляетъ HCl - тѣло еще болѣе летучее чѣмъ HNO_3. Этѣ примѣси можно удалить посредствомъ незначительнаго прибавленія азотнокислыхъ барія и серебра, при чемъ происходитъ образованіе нерастворимыхъ $BaSO_4$ и $AgCl$., но не вполнѣ. Поэтому въ лабораторіяхъ и аптекахъ для полученія чистой азотной кислоты находятъ болѣе удобнымъ самимъ приготовлять ее изъ чистыхъ матеріаловъ. Берутъ обыкновенно разбавленную сѣрную кислоту и калійную селитру, которую легче чѣмъ натровую получить въ чистомъ видѣ, благодаря значительной разницѣ ея коэффиціентовъ растворимости въ холодной и горячей водѣ, отчего удобнѣе идетъ кристаллизація. Получающаяся азотная кислота будетъ содержать въ примѣси только окислы азота, образовавшіеся отъ разложенія части азотной кислоты, и воду. Воду можно удалить, нагрѣвая эту азотную кислоту съ крѣпкой H_2SO_4, а окислы азота, пропуская нѣкоторое время струю сухого CO_2, который ихъ механически вытѣснитъ.

Свойства Азотная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, дѣйствующую на воздухѣ, удѣльнаго вѣса 1,52, имѣющую сильно кислый

запахъ и реакцію. Она кипитъ при 80°, при -50° отвердѣваетъ и во всякой пропорціи смѣшивается съ водою съ выдѣленіемъ тепла. Она не очень постоянна и, даже отъ дѣйствія свѣта, частью разлагается на кислородъ, азотноватую окись, и воду, вслѣдствіе чего желтѣетъ:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Для того, чтобы удалить азотноватый ангидридъ NO_2 употребляютъ способъ испаренія, состоящій въ томъ, что азотную кислоту насыщаютъ углекислымъ ангидридомъ CO_2 и увеличиваютъ свободную поверхность испаренія. При выпариваніи CO_2 увлекаютъ съ собою NO_2. HNO_3, разбавленная водой, сохраняется гораздо лучше безводной. Азотная кислота кипитъ при 86° - собственно начинаетъ только, потому что тотчасъ температура повышается и доходитъ до 120°. При этой температурѣ перегоняется кислота постояннаго состава, уд. в. 1,52 и содержащая около 70% гидрата. (Бломъ)

Азотная кислота представляетъ собою очень энергическое тѣло. Она дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ на всѣ элементы, за исключеніемъ: хлора, брома и благородныхъ металловъ: золота, платины и спутниковъ ея: иридія, осмія и др. Металлоиды, напр: іодъ, сѣра

фосфор, уголь переводятся ею в кислоты, а металлы в окислы. Некоторые металлы, как-то Ag, Cu, Hg прямо растворяются в ней, образуя соли. Многие низшие степени окисления переводятся ею в высшие. При этом сама азотная кислота раскисляется, образуя низшие окислы азота. Вследствие своей окислительной способности азотная кислота разрушает многие органические вещества, как-то, бумагу, пробку, материи и даже концы животных. Иногда это разрушение идет столь быстро, что сопровождается взрывом.

Азотный ангидрид

N_2O_5

Азотной кислоте соответствует ангидрид N_2O_5, который получается через отнятие воды действием напр. фосфорного ангидрида:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2PHO_3.$$

Это есть бесцветное кристаллическое тело крайне соединяющееся с выделением тепла со водою для образования HNO_3. Он весьма непрочен, существует только при низких температурах и уже при 30° распадается на NO_2 и O.

Закись азота

N_2O

Закись азота, газообразное вещество, получается при

$4Zn + 2HNO_3 = 4ZnO + H_2O + N_2O$

действии цинка на разбавленную азотную кислоту. Известно, что если HNO_3 будет сильно разжижена, то образуется аммиак, но цинк при разжижении можно не доводить раскисление до конца. Тогда будут образовываться различные окислы азота в том числе и N_2O. В этом случае она получается нечистою; смешанною с NO, NO_2 и NO_3. В чистом виде её можно получить прокаливанием сухой азотно-аммиачной соли:

$$(NH_4)NO_3 = 2H_2O + N_2O.$$

этим путем она всегда и получается.

Свойства. Закись азота есть бесцветный газ. Сильным давлением -30 атмосфер при 0° и значительным охлаждением сжимается в бесцветную жидкость, которая легче воды, с нею не смешивается, кипит и даже охлаждения при (-100° и при быстром испарении застывает в кристаллах. Закись азота мало растворима в воде, в случае этого может быть собираема над нею. Закись азота запаху не имеет, но имеет **сладковатый вкус.**

Закись азота подобно кислороду поддерживает горение с значительным выделением теплоты и света. и притом гораздо легче, нежели более богатая кислородом окись азота. Тлеющая лучинка воспламеняется в за-

киси азота почти такъ же легко какъ и въ кислоро-
дѣ; фосфоръ сгораетъ въ ней такъ же съ яркимъ свѣтомъ. Сла-
бо горящая сѣра гаснетъ въ закиси азота, такъ какъ коли-
чество теплоты, выдѣляемое небольшимъ пламенемъ сѣры
недостаточно для разложенія закиси азота на ея состав-
ныя части.

Закисъ азота хотя и химическое соединеніе азота съ ки-
слородомъ, но поддерживаетъ горѣніе гораздо лучше, нежели атмо-
сферный воздухъ, представляющій механическую смѣсь этихъ га-
зовъ. Это объясняется тѣмъ, что воздухъ содержитъ кислорода го-
раздо менѣе чѣмъ закисъ азота.

Въ физіологическомъ отношеніи интересно свойство закиси азо-
та опьянять при вдыханіи и возбуждать въ немногихъ дозахъ при-
ятныя ощущенія, отчего она и получила названіе **веселящаго га-
за**. При вдыханіи съ атмосфернымъ воздухомъ болѣе долгое время
она производитъ проходящее безпамятство и безчувствіе, не
оставляя непріятныхъ послѣдствій хлороформа, вслѣдствіе чего
и употребляется зубными врачами при мучительныхъ зубныхъ
операціяхъ.

Азотноватистая кислота
HNO.

Закиси азота соотвѣтствуетъ гидратъ азотноватистая
кислота:

$$N_2O + H_2O = 2HNO$$

известная только в виде своих солей. Если на раствор азотнокислой соли $NaNO_3$ действовать амальгамой натрия, которая действует также и металлический натрий, выделяя H_2 из воды, но не столь бурно как чистый натрий. - то $NaNO_3$ раскисляется азотноватистокислого натрия Na_2NO_2. Для очищения жидкость подкисляют уксусной кислотой и действуют $AgNO_3$, тогда в осадок получается азотноватистокислое серебро. Ag_2NO_2 - тяжелый желтого цвета весьма прочное, распадающееся только при сильном накаливании на Ag и NO. Если к Ag_2NO_2 прибавить хлористоводородной кислоты, то выделяется азотноватистая кислота в виде водного раствора. Чистая досель пор еще не получена

Окись азота

NO.

Окись азота образуется при раскалении холодной разбавленной HNO_3 металлами, при чем некоторые из них дают почти исключительно окись азота

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Пока в приборе идет производить реакцию будет находиться воздух до тех пор будет образоваться **красный азотноватый ангидрид**:

$$NO + O = NO_2$$

но затем почти азотосера делается все более и более бесцветной. Окись азота всегда в этом случае содержит примесь NO_2 (что узнается по окраске, или N_2O. Для очищения от

примѣсей окисей азота, пользуются легкою ея растворимостью въ желѣзномъ купоросѣ $FeSO_4$, который, прежде зеленовато-синяго цвѣта, окрашается отъ этого только бурымъ. Изъ примѣсей: N_2O не растворяется, а NO_2, если и растворяется, то отъ взаимодѣйствія съ $FeSO_4$ переходитъ въ NO. При нагрѣваніи $FeSO_4$ выдѣляется чистая окись азота.

Свойства. Окись азота есть безцвѣтный и въ водѣ мало растворимый газъ. Онъ сгущается въ жидкость при $-11°$ и при давленіи въ 104 атмосферы. Окись азота не обладаетъ кислыми свойствами, т.е съ водою не даетъ гидрата. Наибольше замѣчательное ея свойство, которымъ она отличается отъ всѣхъ другихъ газовъ состоитъ въ томъ, что она даже при обыкновенной температурѣ, прямо соединяется съ кислородомъ, чѣмъ и объясняется то явленіе, что безцвѣтная газообразная окись азота въ соприкосновеніи съ воздухомъ тотчасъ же окрашивается. Въ окиси азота обѣ составныя части достаточно прочно связаны другъ съ другомъ, значительно прочнѣе, нежели въ газообразной закиси азота, содержащей вдвое большее количество азота. Тлѣющая щепка или едва тлѣющій уголь, равно какъ и горящая сѣра гаснутъ въ окиси азота, но сильно раскаленный уголь сгораетъ въ ней съ яркимъ блескомъ.

Азотистый и азотноватый ангидриды

NO_2 и N_2O_3

Эти двѣ степени окисленія азота настолько похожи въ газообразномъ состояніи другъ на друга, что ихъ не трудно смѣшать, тѣмъ болѣе что въ большинствѣ случаевъ они встрѣчаются вмѣстѣ. Оба соединенія эти газообразны, краснаго цвѣта, обладаютъ непріятнымъ запахомъ и сильно раздражаютъ дыхательные органы. Образуются они оба прямымъ соединеніемъ безцвѣтной окиси азота съ кислородомъ, причемъ азотистый ангидридъ происходитъ въ томъ случаѣ, когда окисъ азота находится въ избыткѣ, а азотноватая окись образуется напротивъ при избыткѣ кислорода. Они въ высшей степени легко переходятъ одинъ въ другой, напр. N_2O_3 при нагрѣваніи присоединяетъ кислородъ и превращается въ NO_2:

$$N_2O_3 + O = 2NO_2$$

Наоборотъ NO_2 при взаимодѣйствіи съ NO даетъ азотистый ангидридъ:

$$NO_2 + NO = N_2O_3.$$

Азотистый ангидридъ

N_2O_3.

Его приготовляютъ различными способами, схема которыхъ состоитъ въ томъ, что на разбавленную HNO_3 дѣйствуютъ веществами способными отнимать только нѣкоторое количество кислорода. Такими веществами являются крахмалъ, сахаръ, мышьяковый ангидридъ As_2O_3. Образующаяся при этомъ азотистый ангидридъ существуетъ въ окруженіи

ною охладительною смѣсью пріемнику въ жидкость кипящаго синяго цвѣта. Жидкость эта при -2° начинаетъ кипѣть и при этомъ съ повышеніемъ температуры кипѣнія легко разлагается на азотноватую окись и окись азота.

Азотистый ангидридъ растворяется въ небольшомъ количествѣ холодной воды, соединяется съ нею и даетъ азотистую кислоту

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

которая при слабомъ нагрѣваніи разлагается на азотную кислоту, окись азота и воду. Гораздо постоянныя соли азотистой кислоты. Азотистокислое кали KNO_2 образуется легко при нагрѣваніи вмѣстѣ со свинцомъ до 400° азотнокислаго кали KNO_3. При смѣшеніи водныхъ растворовъ азотистокислаго кали и азотнокислаго серебра образуется бѣлый осадокъ азотистокислаго серебра $AgNO_2$

Азотноватый ангидридъ.

$$NO_2$$

Азотноватая окись образуется при пропусканіи въ охлажденный сосудъ смѣси окиси азота съ избыткомъ кислорода, равно какъ при нагрѣваніи въ ретортѣ сухого высушеннаго азотнокислаго свинца. Послѣдній распадается при этомъ на азотноватую окись, кислородъ и окись свинца.

$$Pb(NO_3)_2 = 2NO_2 + O + PbO$$

Азотноватая окись при обыкновенной температуре красно-бурая жидкость. Кипит при 22°, образуя красные пары а при -20° застывает в бесцветную кристаллическую массу. При постоянном поднятии температуры эта масса плавится и дымится желтою, цвет ея постепенно темнеет, при 22° образуются красные пары, которые также темнеют съ увеличеніемъ температуры и при 150° дѣлаются темно-краснаго цвѣта и почти непрозрачными. Такое измѣненіе цвѣта объясняютъ слѣдующимъ образомъ: при низкихъ температурахъ ниже 0° азотноватый ангидридъ имѣетъ составъ N_2O_4 и безцвѣтенъ. При высшихъ температурахъ, начиная съ 0° онъ диссоціируетъ, распадаясь на болѣе простыя частицы NO_2. Это новое видоизмѣненіе — цѣтого темно-краснаго цвѣта. Съ повышеніемъ температуры количество образовавшихся частицъ состава NO_2 увеличивается, а вмѣстѣ съ тѣмъ и увеличивается густота окраски, и наконецъ, при 150° весь частицы имѣютъ составъ NO_2. Такой взглядъ подтверждается измѣненіемъ плотности паровъ азотноватаго ангидрида съ повышеніемъ температуры отъ 46 (соотвѣтствуетъ формулѣ N_2O_4) до 23 (соотвѣтствуетъ формулѣ NO_2). Именно изслѣдованіе дало 38 при температ. 26°, а при

150° плотность получена была = 23. Азотноватый ангидрид как и весь окислы азота, обладает сильно окислительными свойствами. При пропускании через воду он разлагается, образуя всегда азотную кислоту и другой окисел азота, какой это зависит от количества воды и от температуры.

При недостатке воды реакция идет так:

$$4NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + N_2O_3$$

при этом получается жидкость синего цвета вследствие образовавшегося азотистого ангидрида N_2O_3.

При избытке же воды реакция идет так:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

и содержимое пробирки будет безцветно, вследствие образования безцветного NO. Хлор не действует на азотноватый ангидрид при низкой температуре, но соединяется с ним при пропускании обоих газов через сильно нагретую трубку образуя **хлорангидрид азотной кислоты**: NO_2Cl, желтую, весьма летучую жидкость, разлагающуюся водою на азотную и соляную кислоты:

Галоидныя соединенія азота.

Хлористый азотъ

NCl_3.

Хлористый азотъ получается пропусканіемъ хлора въ нагрѣтый насыщенный растворъ хлористаго аммонія:

$$AH_4Cl + 3Cl_2 = 4HCl + NCl_3.$$

Хлористый азотъ есть желтая маслянистая жидкость. Онъ тонетъ въ водѣ. Онъ чрезвычайно сильно взрываетъ не только отъ нагрѣванія, но и отъ соприкосновенія съ твердыми тѣлами, а иногда даже безъ всякихъ явныхъ причинъ. Сила взрыва NCl_3 на столько велика, что отъ одной капли его пробиваются толстыя доски.

Іодистый азотъ

AJ_3

Іодистый азотъ твердое тѣло темно бураго цвѣта. Онъ выдѣляется въ видѣ темнаго осадка, весьма похожаго по виду на осажденный іодъ, при смѣшеніи концентрированнаго алкогольнаго раствора іода съ избыткомъ крѣпкаго воднаго амміака. Осадокъ собираютъ на фильтръ и хорошо промываютъ водою. Пока онъ еще влаженъ, то не разлагается отъ удара и прикосновенія, но, какъ скоро онъ совершенно высохнетъ, малѣйшей части пыли достаточно для того, чтобы соединеніе это распалось съ сильнымъ взрывомъ на свои составныя части.

Царская водка
aqua regis

Подъ этимъ названіемъ извѣстно не химическое соединеніе, а смѣсь 1 части азотной кислоты съ 3 частями соляной, которая обладаетъ свойствомъ растворять золото и платину, тогда какъ азотная и соляная кислоты въ отдѣльности не растворяютъ этихъ металловъ. Названіе это было дано ей еще алхимиками вслѣдствіе вышеуказаннаго свойства растворять благородные металлы. Благородные металлы растворимы еще кромѣ царской водки въ теллуровой и селеновой кислотахъ, но очень вслѣдствіе своей дороговизны суть слишкомъ цѣнные растворители и потому для растворенія благородныхъ металловъ употребляется исключительно **царская водка**. Такое дѣйствіе царской водки имѣетъ въ основаніи слѣдующее: азотная кислота реагируетъ въ ней съ соляной окисляя ея водородъ въ воду и выдѣляя хлоръ въ свободномъ состояніи, а извѣстно, что благородные металлы не способны реагировать ни съ одной кромѣ вышеупомянутыхъ нами извѣстныхъ кислотъ въ отдѣльности, но могутъ прямо соединяться съ хлоромъ, а также и съ другими галоидами, образуя растворимыя соединенія. Слѣдовательно, подобно **царской водкѣ**, могутъ дѣйствовать и свободный **хлоръ** и **хлорная вода**, но **царская водка** имѣетъ то преимущество, что въ ней хлоръ находится въ состояніи **выдѣленія**.

Царская водка есть **жидкость желтаго цвѣта**, выдѣляю-

щая крепкие пары, состоящіе изъ смѣси хлора съ хлорокисью азота $NOCl_2$ и хлорангидридомъ азотистой кислоты иначе хлористымъ нитрозиломъ $NOCl$

Какъ $NOCl_2$, такъ и $NOCl$ въ моментъ выдѣленія отдаютъ свой хлоръ золоту и платинѣ и тѣмъ самымъ переводятъ эти металлы въ растворимое хлорное золото и хлорную платину.

Фосфоръ.

P или Ph

31.

Фосфоръ представляетъ собою одинъ изъ весьма распространенныхъ въ природѣ элементовъ; Но вслѣдствіе большого сродства къ кислороду, онъ не встрѣчается въ свободномъ состояніи, а почти всегда въ соединеніи съ кислородомъ въ видѣ солей фосфорной кислоты. въ минеральномъ царствѣ онъ встрѣчается главнымъ образомъ въ видѣ фосфорнокислой извести, именно фосфорита, остеолита, апатита и др. минераловъ. При выщелачиваніи горныхъ массъ, содержащихъ эти минералы, фосфорная кислота поступаетъ въ почву, а оттуда въ растенія, которыя перерабатываютъ ее и образуютъ изъ нея, по большей части, весьма сложныя органическія соединенія, распространяющіяся по различнымъ частямъ растенія и особенно собирающіяся въ его сѣменахъ. При питаніи растительною пищею эти фосфорныя соединенія переходятъ въ животные организмы. Они принадлежатъ къ важнымъ составнымъ частямъ крови, мозгового вещества и другихъ органовъ. Въ животномъ организмѣ они постепенно окисляются, при чемъ образуется сѣрно-

фосфорная кислота, которая, въ соединеніи съ известью и прочими основаніями, служитъ основаніемъ для твердаго костнаго скелета.

Изъ пищи фосфоръ, попавшаго съ пищею въ организмъ, а также фосфоръ, содержащійся въ отработавшей крови, нервныхъ веществахъ и др. выходитъ изъ организма съ мочею въ видѣ кислаго фосфорно кислаго - натръ-аммонія. $HPNaNH_4O_4$

Въ первый разъ фосфоръ былъ извлеченъ Брандтомъ въ 1662 году при прокаливаніи остатка отъ испаренной мочи, при чемъ онъ получилъ вещество свѣтящееся въ темнотѣ. Уже впослѣдствіи только его лютъ слѣдства Шееле указалъ что моча, равно какъ и кости представляютъ обильный источникъ фосфористыхъ соединеній, такъ что въ настоящее время весь получаемый фосфоръ готовится преимущественно изъ этого матеріала. Въ костяхъ фосфоръ содержится въ видѣ фосфорнокислой извести, которая отлагается въ нихъ въ формѣ особыхъ кристалловъ, переплетающихся между собою и образующихъ твердую массу. Пространство между этими кристаллами пропитывается особымъ азотистымъ органическимъ веществомъ, дающимъ клей и называемымъ **оссеиномъ**.

Въ томъ случаѣ когда кости перерабатываютъ исключительно для полученія фосфорно-известковой соли, пренебрегая оссеиномъ, ихъ обыкновенно, при чемъ весь оссеинъ выгораетъ.

Когда же хотятъ сохранить также и клей, то обливаютъ кости хлористоводородной кислотой, которая растворяетъ

фосфорнокислую соль, а клей остается нетронутым. При этом употребляют обыкновенно слабую 2% кислоту. В раствор тогда получается $CaCl_2$ и кислая фосфорнокислая соль, а клей остается, сохраняя форму костей. Его промывают водой, разваривают в ней, сушат и в этом виде он дает обыкновенный столярный клей.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2$$

Когда же кости прямо обжигают, тогда остается одна минеральная часть их, содержащая около 90% фосфорнокислой соли $Ca_3(PO_4)_2$, смешанной с небольшим количеством других солей кальция: $CaCO_3$, магния и т.д. Эту массу обрабатывают серной кислотой и тогда в растворе опять получается кислая фосфорно-известковая соль; при этом главная масса серной кислоты превращается в сернокислую соль:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

При действии серной кислотой образующийся гипс получается в осадке, и при испарении раствора остается кислая фосфорнокислая соль; а при действии на кости хлористоводородной кислоты обе образующиеся соли остаются в растворе, но при испарении кристаллизуется первоначально фосфорнокислая соль, а $CaCl_2$ как соль очень легко растворимая, остается в маточном растворе.

Сущность получения фосфора из $CaH_4(PO_4)_2$ состоит

въ накаливаніи ~~изъ~~ ея съ углемъ до бѣлокалильнаго жара. При накаливаніи изъ $CaH_4(PO_4)_2$ первоначально выдѣляется вода и какъ бы образуется соль метафосфорной кислоты.

$$CaH_4(PO_4)_2 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2$$

потомъ при дальнѣйшемъ увеличеніи температуры образовавшаяся $Ca(PO_3)_2$ обнаруживаетъ стремленіе перейти въ первоначальную соль $Ca_3(PO_4)_2$, при чемъ здѣсь выдѣляется и свободный фосфорный ангидридъ.

$$3Ca(PO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2P_2O_5$$

Какъ ни велико сродство фосфора къ кислороду, оно все-таки менѣе сродства раскаленнаго угля. Фосфорный ангидридъ смѣшанный въ надлежащей формѣ съ углемъ и нагрѣтый до свѣтлокраснаго каленія, вполнѣ возстановляется имъ съ образованіемъ окиси углерода.

$$P_2O_5 + 5C = P_2 + 5CO.$$

Такъ какъ фосфоръ обращается въ пары при 290°, то сначала изъ реторты гдѣ производится прокаливаніе, выдѣляются пары воды, потомъ пары фосфора и окись углерода. Всѣ эти летучіе продукты отводятся не соприкасаясь съ воздухомъ въ пріемникъ съ холодной водой. Тамъ пары фосфора сгущаются въ сплавленную жидкую массу, а CO улетучивается. Для очищенія фосфора его перетапливаютъ подъ теплой водой, продавливаютъ подъ водой-же сквозь замшу и потомъ отливаютъ въ палочки, въ видѣ которыя онъ и вступаетъ въ продажу. Фосфоръ сохра-

нают обыкновенно подъ водою ~~(при этомъ его держатъ на ручкахъ)~~, такъ какъ на воздухѣ онъ легко воспламеняется. Всѣ манипуляціи съ фосфоромъ производятъ также подъ водой и при этомъ его держатъ на ручкахъ, а щипцами, по тому что достаточно теплоты человѣческаго тѣла, чтобы онъ загорѣлся. Ожоги, производимые фосфоромъ, весьма мучительны, а раны глубоки и опасны и очень медленно заживаютъ. Это происходитъ отъ того, что горящій фосфоръ расплавляется и проникаетъ въ кожу. Загасить его водою нельзя. По удаленіи онъ снова загорается. Въ этихъ случаяхъ полезно окунуть обожженное мѣсто въ растворъ азотно-серебряной соли (ляписъ), тогда несгорѣвшій еще фосфоръ образуетъ негорючее соединеніе PAg_3.

Свойства

Получаемый указаннымъ способомъ фосфоръ и есть обыкновенный или бѣлый фосфоръ. Онъ представляетъ прозрачное воскообразное крѣпковатое тѣло, почти нерастворимое въ водѣ легко претерпѣвающее измѣненія въ своемъ внѣшнемъ видѣ и свойствахъ отъ свѣта, нагрѣванія и дѣйствія различныхъ веществъ. Кристаллизуется въ правильной системѣ и особенно ясно характеризуется тѣмъ, что весьма легко растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ, а также отчасти и въ другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ. Этимъ онъ напоминаетъ обыкновенную сѣру. Изъ растворовъ при медленномъ ихъ испареніи онъ кристаллизуется въ формахъ правильной системы.

Обыкновенный фосфоръ представляетъ сильный ядъ. Малѣйшія поли

чество его введенное въ желудокъ или кровь дѣйствуетъ смертельно. Удѣльный вѣсъ его 1,83. При обыкновенной температурѣ онъ мягокъ какъ воскъ, на холоду твердъ и хрупокъ, кипитъ при 290°, плавится при 44° и безъ доступа воздуха можетъ перегоняться безъ измѣненія.

Отъ дѣйствія солнечнаго свѣта онъ желтѣетъ, теряетъ прозрачность и покрывается бѣлой или красноватой корой. На воздухѣ фосфоръ легко окисляется, отдѣляя большое количество тепла. При этомъ замѣчается характерный запахъ (озона) и выдѣленіе бѣлаго дыма, способнаго свѣтиться въ темнотѣ. Свѣченіе это только происходитъ въ газахъ содержащихъ кислородъ, но замѣчательно, что въ чистомъ кислородѣ свѣченіе бываетъ меньше, чѣмъ въ газахъ, содержащихъ только часть кислорода напр. въ воздухѣ и пр., или же его вовсе не бываетъ. Свѣченіе также уменьшается съ пониженіемъ температуры или съ увеличеніемъ давленія. Это возможно объяснить слѣдующимъ образомъ: въ воздухѣ или въ разрѣженномъ кислородѣ при окисленіи частицы фосфора отдѣляются въ видѣ паровъ отъ главнаго куска и потому теплота, развивающаяся при горѣніи ихъ, весьма идетъ на ихъ же накаливаніе, результатомъ чего является свѣченіе. Въ чистомъ же кислородѣ окисленіе идетъ настолько быстро, что частицы фосфора сгораютъ не успѣвъ отдѣлиться отъ главнаго куска. Поэтому теплота горѣнія передается всему куску т.е большей массѣ сравнительно съ частицей и слѣдовательно свѣтовой эффектъ долженъ необходимо уменьшиться. Что фосфоръ въ мелко раздробленномъ состояніи весьма легко соединяется съ кислородомъ, т.е горитъ удивительно ясно слѣдующій опытъ. Если мы опустимъ на мгновеніе полоску бумаги въ растворъ фосфо

фора в сероуглероды (CS_2), то по испарении этого раствора бумажка загорается. Фосфоръ подобно сере и кислороду является въ нѣсколькихъ аллотропическихъ модификаціяхъ. Кромѣ разсмотрѣннаго сейчасъ видоизмѣненія фосфора существуетъ значительно отъ него отличающееся **красное** видоизмѣненіе.

Красный фосфоръ, называемый иногда **аморфнымъ**, потому что въ немъ не видно кристаллическаго сложенія, хотя бѣлый фосфоръ послѣ не кристаллическій, образованіе котораго замѣчается уже, когда обыкновенный остается долго подъ вліяніемъ свѣта получается при многихъ реакціяхъ напр. когда обыкновенный фосфоръ соединяется съ хлоромъ бромомъ, іодомъ, кислородомъ, нѣкоторая же часть его переходитъ въ красный фосфоръ. Красный фосфоръ представляетъ порошкообразное краснобурое, непрозрачное вещество удѣльнаго вѣса 2,2 съ кислородомъ и другими тѣлами уже не столь энергически соединяющееся. Обыкновенный фосфоръ на воздухѣ довольно скоро соединяется съ кислородомъ, красный же не окисляется вовсе при обыкновенной температурѣ, и потому не свѣтится на воздухѣ и сохраняется въ видѣ порошка очень удобно. Онъ и отъ трѣнія не воспламеняется. Онъ уже не плавится при 44°. Превращаясь въ паръ при 290° или при 300°, окл, по охлажденіи, снова переходитъ въ обыкновенный фосфоръ. Красный фосфоръ не растворяется въ сѣроуглеродѣ и другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ, что даетъ возможность удалять изъ него подмѣсь обыкновеннаго фосфора, который служитъ причиной ядовитости краснаго фосфора, вслѣдствіе образованія гигроскопической фосфорной кислоты. Онъ не ядовитъ. Употребляется во многихъ случаяхъ, въ которыхъ обыкновенный фосфоръ

неудобопримѣнимъ.

Чтобы получить такой фосфоръ нужно держать обыкновенный фосфоръ въ теченіи нѣкотораго времени при температурѣ 240° - 250°, очевидно, что это нужно производить въ атмосферѣ неподдерживающей горѣнія напр. въ азотѣ, углекислотѣ газѣ и пр.

Многіе ученые принимаютъ еще одно видоизмѣненіе фосфора - металлическій фосфоръ и описываютъ его какъ темнофіолетовое кристаллическое тѣло съ металлическимъ блескомъ и уд. вѣсомъ большимъ чѣмъ у краснаго фосфора, а именно = 2,34. Мнѣніе о металлическомъ фосфорѣ нельзя считать установившимся, такъ какъ еще не вполнѣ доказана индивидуальность такого соединенія, и онъ еще не полученъ въ чистомъ видѣ.

Существованіе для фосфора различныхъ видоизмѣненій объясняется такъ же какъ и для серы, кислорода и другихъ тѣлъ различнымъ содержаніемъ атомовъ въ его частицѣ при различныхъ температурахъ. Для серы подобное предположеніе подтвердилось изслѣдованіемъ плотности ея паровъ, которое доказало, что частицы ея при 700° и ниже состоятъ изъ 6 ти атомовъ а свыше 700° сложныя шестиатомныя частицы диссоціируютъ, распадаясь на нормальныя двуатомныя; плотность же паровъ фосфора при низкихъ и высокихъ температурахъ, сколько до сихъ поръ извѣстно остается одна и та же. Всѣ опредѣленія плотности пара фосфора показываютъ, что по отношенію къ воздуху плотность почти не измѣняется отъ 500° - 104° и равна

около 4,4. По отношению къ водороду она равняется 4,4 × 14,4 = 63. а потому по формулѣ Жерара соотвѣтствуетъ частичному вѣсу 126 и слѣдовательно частица фосфора состоитъ изъ 126:31 = приблизительно четырехъ атомовъ P_4

Вѣроятно и для фосфора будетъ замѣчено состояніе P_2 и судя по примѣру серы его нужно будетъ ожидать для очень высокихъ температуръ. По аналогіи съ серою у фосфора можно допустить существованіе подобныхъ же частицъ въ твердомъ состояніи, хотя точно опредѣлить количество заключающихся въ нихъ атомовъ, конечно, невозможно. Объ этомъ можно судить только относительно, т.е. опредѣлить у какого видоизмѣненія частицы болѣе сложныя и какого менѣе сложныя. Сравнивая удѣльные вѣса обоихъ видоизмѣненій фосфора: бѣлаго 1,83 и краснаго 2,2 можно à priori сказать, что частица краснаго фосфора должна состоять изъ нѣсколькихъ частицъ бѣлаго. Самымъ же вѣрнымъ наведеніемъ для этого положенія являются термохимическія данныя относительно горѣнія обоихъ видоизмѣненій фосфора въ кислородѣ. Хотя продуктъ этого горѣнія будетъ одинъ и тотъ же для обоихъ видоизмѣненій, но количества, развивающіяся при этомъ теплоты различны: 1 гр бѣлаго фосфора развиваетъ при горѣніи круглымъ числомъ 6000 малыхъ калорій, а 1 гр краснаго - 5000 малыхъ калорій. Но если красный фосфоръ выдѣляетъ при горѣніи тепла на 1000 калорій менѣе противъ бѣлаго, то это показываетъ, что эти 1000 калорій потратились ранѣе на внутреннюю работу частицъ при образованіи краснаго фосфора изъ бѣлаго, которое поэтому произошло съ поглоще-

ніемъ – соединеніемъ нѣсколькихъ частицъ бѣлаго фосфора въ одну частицу краснаго.

Спектръ паровъ фосфора характеризуется двумя зелеными линіями. Пламя водорода, выдѣляющееся изъ прибора, въ который брошены кусочки фосфора или неочищенныхъ соединеній фосфора будетъ окрашенъ въ зеленый цвѣтъ. При перегонкѣ съ водой фосфоръ улетучивается придавая образующимся парамъ свойство свѣтиться въ темнотѣ. На этихъ двухъ свойствахъ фосфора основаны способы открыванія слѣдовъ его въ случаѣ отравленія.

Въ химическомъ отношеніи фосфоръ является чрезвычайно энергичнымъ тѣломъ. Энергія его особенно легко проявляется въ его обыкновенномъ видоизмѣненіи. Бѣлый фосфоръ прямо соединяется при обыкновенной температурѣ съ хлоромъ, іодомъ, бромомъ и сѣрою. Реакціи эти сопровождаются выдѣленіемъ тепла и свѣта. Кислородъ воздуха окисляетъ его при обыкновенной температурѣ образуя фосфористый ангидридъ. Реакція эта идетъ безъ горѣнія, но если фосфоръ нагрѣть до 40°, то онъ загорается и горитъ яркимъ бѣлымъ пламенемъ, при этомъ образуется фосфорнистый ангидридъ. Воспламененіе фосфора происходитъ иногда и безъ нагрѣванія, самособой. Въ большихъ кускахъ онъ вспыхнетъ рѣдко загорается, но въ маленькихъ – немедленно. Это происходитъ отъ того, что теплота развивающаяся при окисленіи частицъ фосфора распространяется на сравнительно малой поверхности и этимъ вызываетъ сильное повышеніе температуры, обусловливающее воспламененіе фосфора.

На легкой воспламеняемости фосфора основано его применение в производстве спичек.

Масса на концы обыкновенных спичек заключает в себе бурый фосфор, смешанный с веществами, легко отдающими свой кислород, каковы например перекись свинца PbO_2, бертолетова соль, селитра и т.п. Бурый фосфор для этого тщательно растирается над теплой водой, содержащей немного камеди. Затем к полученной эмульсии прибавляют PbO_2 и KNO_3 и в нее опускают концы спичек, предварительно обмакнув их в серу или в смолистые вещества.

После этого спички опускают в раствор камеди и лака для того, чтобы предохранить фосфор от действия воздуха. При трении спички о шероховатую поверхность, масса, особенно в месте отрыва частиц хрупкой камедистой оболочки, несколько разогревается и этого достаточно, чтобы фосфор воспламенился и горение на счет кислорода подмешанных веществ. От него горение передается сере или смолистому веществу, а затем и дереву.

Другое видоизменение фосфора обладает гораздо меньшей энергией. Красный фосфор, хотя соединяется с теми же металлами как и бурый, и образует такие соединения, но реакции эти бывают менее бурны, вследствие меньшего выделения тепла и требуют более сильного первоначального толчка. Например красный фосфор не загорается на воздухе при 40°, как бурый, но требует нагревания до 250°, да и то воспламенение тогда происходит потому только, что красный фосфор превращается при этой температуре в бурое видоизменение. На меньшей энергии красного фосфора осно-

вать изъ которыя его приготовленія. Напримѣръ въ такъ называемыя шведскія или безопасныя спички, неядовитыя и немогущія загорѣться отъ случайнаго тренія, употребляется красный фосфоръ. Въ этомъ случаѣ на головкѣ спички нѣтъ фосфора, а вмѣсто него вещества легко отдающія свой кислородъ и способствующія горѣнію. Воспламененіе такихъ спичекъ происходитъ отъ тренія ихъ о поверхность покрытую краснымъ фосфоромъ. При этомъ выдѣляется такое количество тепла, что аморфный фосфоръ въ мѣстѣ тренія превращается въ обыкновенный, легко воспламеняющійся фосфоръ, который, прилипая къ деревянной спичкѣ, производитъ ея воспламененіе.

Фосфоръ вообще способенъ прямо соединяться съ нѣкоторыми металлами, какъ то: съ каліемъ, натріемъ, баріемъ, кальціемъ, церіемъ, платиной, цинкомъ, серебромъ и др. Нѣкоторыя изъ такихъ соединеній образуются при дѣйствіи фосфора на растворы металлическихъ солей, какъ напримѣръ Ag_3P. Другіе при накаливаніи металлическихъ окисловъ въ парахъ фосфора или при накаливаніи смѣси фосфористыхъ солей съ углемъ и металломъ. Фосфористые металлы не представляютъ ни внѣшнихъ ни химическихъ свойствъ солей, какія такъ ясно замѣчаются у хлористыхъ солей, и довольно легко у сѣрнистыхъ металловъ; напримѣръ. соединенія фосфора съ металлами щелочной группы: калій, натрій, и щелочно земельной: барій, стронцій, кальцій, очень легко разлагаются даже отъ дѣйствія воды и еще легче отъ дѣйствія кислотъ, съ выдѣленіемъ фосфористыхъ водородовъ.

Соединения фосфора съ водородомъ.

Фосфоръ образуетъ съ водородомъ три соединенія. Всѣ они обладаютъ стремленіемъ къ окисленію и потому всѣ горючи

Газообразный фосфористый водородъ PH_3

Онъ получается въ довольно чистомъ видѣ дѣйствіемъ воды или соляной кислоты на фосфористый кальцій Ca_3P_2. Способъ этотъ примѣняется рѣдко въ виду трудности полученія чистаго Ca_3P_2. Вслѣдствіе этой трудности и самая формула его составлена гадательно. При образованіи фосфористаго кальція Ca_3P_2 должна бы идти такъ:

$$Ca_3P_2 + 3H_2O = 3CaO + 2PH_3$$

или

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3$$

Другой способъ полученія PH_3 болѣе удобенъ, но PH_3 получается нечистый, въ смѣси съ двуводородистымъ фосфоромъ PH_2. Этотъ способъ состоитъ въ нагрѣваніи бѣлаго фосфора съ крѣпкимъ насыщеннымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра, при этомъ идутъ одновременно двѣ реакціи

$$4P + 3KHO + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2 \quad \text{и}$$

$$3P + 2KHO + 2H_2O = PH_2 + 2KH_2PO_2$$

Механизмъ этихъ реакцій таковъ: фосфоръ окисляется на счетъ ѣдкаго калія и воды въ одноосновную фосфорноватистую кислоту H_3PO_2, которая соединяется съ каліемъ. Иначе говоря часть атомовъ фосфора присоединяетъ къ себѣ по частицѣ ѣдкаго кали KHO и поводному остатку изъ воды. Вступившіеся

же изъ воды атомы водорода присоединяются къ лишнему атому фосфора.

Въ виду самовозгоранія примѣшаннаго двуводородистаго фосфора опыт ведутъ такимъ образомъ: въ колбу бросаютъ нѣсколько кусочковъ бѣлаго фосфора и закрываютъ плотно пробкой сквозь которую проходитъ широкая изогнутая газоотводная трубка. Залившъ полбочку вмѣстѣ съ трубкою наполняютъ до верху кѣпкимъ кали и конецъ трубки погружаютъ въ горячую, выше точки плавленія фосфора нагрѣтую воду. Выдѣляющіеся пузырьки смѣси прежводородистаго фосфора и паровъ двуводородистаго фосфора, выходя на поверхность воды загораются образуя бѣлыя дымныя кольца. Широкая трубка и горячая вода нужны для того, чтобы кусочки фосфора попадающіе обыкновенно въ трубку, немогли закупорить ее и тѣмъ вызвать взрывъ колбы, весьма опасный при этомъ опытѣ.

Прежводородистый фосфоръ PH_3 представляетъ собою безцвѣтный газъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,85. Онъ весьма ядовитъ. Въ чистомъ видѣ т.е безъ примѣси двуводороднаго фосфора PH_2, онъ загорается только при 100°. Дѣйствіемъ же окисляющихся веществъ, образующихся изъ него двуводороднаго фосфора PH_2, онъ дѣлается воспламеняющимся уже при средней температурѣ. Фосфористый водородъ PH_3 въ химическомъ отношеніи сходенъ съ амміакомъ NH_3 почему его называютъ иногда фосфористымъ. Онъ также имѣетъ слабощелочныя свойства и способенъ слагаться съ нѣкоторыми кислотами и давать солеобразныя соединенія. Напримѣръ онъ соединяется съ іодоводородомъ:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Получаемое тело называется **иодистым фосфонием** по аналогии с иодистым аммонием NH_4I.

Это тело как и все соли фосфония весьма непрочно, не вступает в двойной обмен с солями металлов и разлагается даже водой на трехводородистый фосфор и иодоводород, что показывает, что стремление иодоводорода к растворению в воде сильнее его сродства к PH_3:

$$PH_4I + KHO = PH_3 + KI + H_2O.$$

Жидкий фосфористый водород
P_2H_2

представляет бесцветную жидкость, сильно преломляющую световые лучи и кипящую при 30°. При прикосновении к (фосфору) воздухом **двуводородистый фосфор** P_2H_2 моментально загорается. Газы способные гореть камо то: **водород**, трехводородистый фосфор PH_3 и др. наконец к ним его парами приобретают самовоспламеняемость на воздухе. Свойствами его объясняется существование блуждающих огней. **Под** этим именем подразумеваются болотные огоньки, происходящие от мест - замочаемых иногда на болотах или на кладбищах, находящихся в болотистой местности. Эти огоньки по всей вероятности суть пламя **двуводородистого водорода**, который образуется при некоторых условиях изо фосфористых веществ, находящихся в трупах и др. органических телах. Нужно много случайностей, чтобы [illegible] добраться до поверхности земли не сгорев на

дорогъ. Поэтому важно, чтобы мѣстность была болотистая, т.е чтобы поры ея были наполнены водою, а не воздухомъ. Но разъ пары двувводородистаго фосфора добѣгутся до поверхности земли они загораются, встрѣчаясь съ воздухомъ при чемъ пламя это дуновеніемъ вѣтра можетъ переноситься съ мѣста на мѣсто. Обыкновенно пары двувводородистаго фосфора быстро сгораютъ но на мѣстѣ одного потухшаго огонька въ другомъ мѣстѣ является другой, поэтому кажется, что огоньки блуждаютъ въ разныхъ направленіяхъ.

Твердый фосфористый водородъ

P_2H_2.

представляетъ желтый порошокъ, загорающійся при 160° или отъ удара. Мало обслѣдованъ.

Галоидныя соединенія фосфора.

Изъ соединеній фосфора съ хлоромъ и бромомъ извѣстны трехлористый и трехбромистый фосфоръ PCl_3 и PBr_3, пятихлористый PCl_5 и пятибромистый PBr_5, фосфоръ, въ которыхъ фосфоръ функціонируетъ какъ трехатомный и какъ пятиатомный элементъ. Замѣчательно что пятіодистый фосфоръ не полученъ, но за то кромѣ трехіодистаго фосфора PI_3 извѣстенъ еще двухіодистый PI_2, въ которомъ фосфоръ какъ и въ хлоридѣ двувводородистомъ фосфорѣ является двухатомнымъ элементомъ. Изъ соединеній фосфора съ фторомъ извѣстно только одно: пятифтористый фосфоръ PF_5

Всѣ эти соединенія сходны между собою по химическимъ свой-
ствамъ. По внѣшнему виду они располагаются такъ: низшія
соединенія хлора и брома - жидкости, а высшія - твердыя тѣла.
Соединенія іода оба твердыя тѣла. Соединеніе же фтора - газъ.
Галоиды обладаютъ большимъ сродствомъ къ фосфору и потому
всѣ соединенія эти могутъ быть легко получены непосредствен-
но изъ своихъ составныхъ частей. Они легко разлагаются водою съ вы-
дѣленіемъ теплоты

Хлористыя соединенія фосфора.

Этихъ соединеній извѣстно два: трехлористый фосфоръ PCl_3 и
пятихлористый PCl_5. Они играютъ большую роль въ химіи, какъ
орудія для полученія различныхъ соединеній хлора.

Трехлористый фосфоръ PCl_3

Трехлористый фосфоръ представляетъ безцвѣтную жидкость,
дымящую на влажномъ воздухѣ. Онъ легко получается въ большихъ
количествахъ слѣдующимъ путемъ: въ объемистую тубулатную
реторту, на дно которой насыпанъ слой сухого песку, толщиною
въ одинъ сантиметръ, помѣщаютъ хорошо просушенныя мел-
ду бумагою палочки фосфора. Воздухъ долженъ быть
предварительно вытѣсненъ изъ реторты углекислымъ газомъ.
Затѣмъ, соединивъ шейку реторты съ холодильникомъ и пріемни-
комъ, пропускаютъ медленную струю сухого хлора. Фосфоръ вос-
пламеняется въ атмосферѣ хлора, плавится и сгораетъ блѣд-

пламенем въ трехлористый фосфоръ, переходящій въ пріемникъ. Реакція должна быть такъ регулируема, чтобы не было избытка хлора, что можетъ быть достигнуто частью ослабленіемъ тока хлора, частью болѣе сильнымъ нагрѣваніемъ реторты, въ которой находится фосфоръ. Въ случаѣ избытка хлора образуется твердый пятихлористый фосфоръ. Если же слишкомъ сильнымъ нагрѣваніемъ обратить въ пары очень большое количество фосфора, то въ холодильникѣ и пріемникѣ осаждается аморфный фосфоръ.

Полученный продуктъ не бываетъ совершенно чистъ, но содержитъ либо растворенный пятихлористый фосфоръ, либо взмученный свободный фосфоръ. Въ послѣднемъ случаѣ для отдѣленія свободнаго фосфора достаточно простой перегонки. Въ первомъ же случаѣ полученный продуктъ нагрѣваютъ съ небольшимъ количествомъ фосфора, причемъ пятихлористый фосфоръ переходитъ въ треххлористый и затѣмъ уже перегоняютъ.

Треххлористый фосфоръ безцвѣтная прозрачная жидкость 1,61 удѣльнаго вѣса, кипитъ при 74°. Онъ сильно дымитъ на влажномъ воздухѣ и съ значительнымъ нагрѣваніемъ быстро разлагается водою на фосфористую и соляную кислоты:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Пятихлористый фосфоръ

PCl_5.

Это твердое летучее соединеніе легко получается непосредственнымъ присоединеніемъ двухъ атомовъ хлора къ трехлористому фосфору. PCl_3.

Другой способъ полученія его состоитъ въ томъ, что фосфоръ растворяютъ въ сѣрнистомъ углеродѣ CS_2 и въ растворъ этотъ пропускаютъ хлоръ, причемъ нерастворимый въ сѣрнистомъ углеродѣ пятихлористый фосфоръ осаждается въ кристаллахъ.

Онъ представляетъ собой бѣлую кристаллическую массу дымящуюся на воздухѣ. При нагрѣваніи пятихлористый фосфоръ возгоняется, т. е улетучивается не плавясь. Собственно это только такъ кажется, а на самомъ дѣлѣ при нагрѣваніи происходитъ разложеніе частицы пятихлористаго фосфора, на улетучивающіеся трехлористый фосфоръ и хлоръ, которые по охлажденіи снова соединяются въ пятихлористый фосфоръ. Это доказано изслѣдованіями относительно плотности паровъ пятихлористаго фосфора. Она оказалась равной 52,1 т. е вдвое меньшей тому слѣдовало бы по формулѣ 104,2. а это и должно имѣть мѣсто при частичномъ разложеніи пятихлористаго фосфора. Дѣйствительно средняя плотность смѣси равныхъ объемовъ PCl_3 трехлористаго фосфора и хлора должна быть вдвое меньше плотности неразложенныхъ паровъ пятихлористаго фосфора. Кромѣ того пары пятихлористаго фосфора, тогда бывало, окрашены въ зеленовато желтый цвѣтъ, свойственный свободному хлору.

Пятихлористый фосфоръ подобно трехлористому разлагается водою:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

Если воды было мало, что напримѣръ имѣетъ мѣсто когда пятихлористый фосфоръ оставляютъ стоять во влажномъ воз-

духу въ неплотно закупоренной стклянкѣ, то реакція разложенія идетъ иначе.

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

вмѣсто фосфорной кислоты получается другое тѣло хлорокись фосфора или иначе фосфорный окси-хлоритъ $POCl_3$ Это есть безцвѣтная тяжелая жидкость дымящаяся на воздухѣ, кипящая при 110° и легко разлагающаяся водою.

Всѣ эти три тѣла: трехлористый фосфоръ, пятихлористый фосфоръ и хлорокись фосфора имѣютъ большое примѣненіе въ лабораторной практикѣ для полученія различнаго рода хлорпроизводныхъ, преимущественно въ органическихъ соединеній. Какъ реагирующія они съ водою, такъ реагируютъ и со всѣми тѣлами, содержащими водные остатки, именно они замѣщаютъ водный остатокъ взятаго соединенія атомомъ хлора. Общій видъ такихъ реакцій для пятихлористаго фосфора чаще всего употребляющагося для этой цѣли: будетъ слѣдующій

$$PCl_5 + R(HO) = RCl + POCl_3 + HCl$$

для трехлористаго фосфора - иной:

$$PCl_3 + 3R(HO) = 3RCl + H_3PO_3$$

и наконецъ для хлорокиси фосфора.

$$PCl_3O + 3R(HO) = 3RCl + H_3PO_4$$

Здѣсь формулой ROH обозначается всякое общее соединеніе, какъ бы оно содержало водный остатокъ. Получаемыя тѣла RCl называются вообще хлорпроизводными и бываютъ различны смотря по тому, что такое представляетъ собою R. Если R есть

элементъ, то RCl будетъ хлористое соединеніе. Если R кислотный радикалъ, то RCl-будетъ хлорпроизводная кислоты или иначе хлорангидридъ кислоты.; если R спиртовый радикалъ, то RCl-хлорпроизводная спирта., и т. п.

Бромистыя соединенія фосфора

очень сходны по физическимъ и химическимъ свойствамъ съ хлористыми соединеніями, но разлагаются и реагируютъ еще легче чѣмъ послѣднія. Для полученія ихъ растворяютъ бромъ и фосфоръ въ сероуглеродѣ и растворъ брома осторожно приливаютъ къ раствору фосфора, а потомъ удаляютъ сероуглеродъ испареніемъ.

Трехбромистый фосфоръ. PBr_3

есть безцвѣтная жидкость кипящая при 175°, а

Пятибромистый фосфоръ PBr_5

образуетъ темножелтые кристаллы легко выдѣляющіе пары брома.

Іодистыя соединенія фосфора

сходны съ хлористыми и бромистыми. Получаются, какъ бромистыя, только вмѣсто брома берется красный, чтобы избѣжать неравномѣрности реакціи и взрывовъ.

Пятііодистаго фосфора неизвѣстно.

Трехіодистый фосфоръ PI_3

есть твердое кристаллическое тѣло краснаго цвѣта. При нагрѣваніи оно выдѣляетъ часть іода въ видѣ паровъ и обезцвечивается

Двуіодистый фосфоръ PI_2

являющійся въ видѣ кристалловъ краснаго цвѣта. Водою

оба эти соединения также легко разлагаются.

Из фтористых соединений известно только одно:

Пятифтористый фосфор PF_5

который получается двойным обменом пяти или трехлористого фосфора с трехфтористым мышьяком. Он представляет собою безцветный газ, еще мало обследованный.

Кислородные соединения фосфора.

Несмотря на сходство в химическом отношении фосфора с азотом, ему соответствует меньшее число соединений с кислородом. Так в настоящее время хорошо известны и исследованы лишь два из них: P_2O_5 **фосфорный ангидрид** и P_2O_3 **фосфористый ангидрид**, соответствующие N_2O_5 и N_2O_3.

В 1888 году в журналах появилось сообщение о получении **фосфорноватой окиси** P_2O_4 - соответствующей азотноватой N_2O_4. Она получалась медленным сгоранием фосфора в чистом кислороде. При возгонке продукта горения, на стенках осадили прозрачные кристаллики, анализ которых привел к заключению, что они должны быть состава P_2O_4. При действии на них воды они разлагаются давая по одной частице ортофосфорной и фосфористой кислоты.

$$P_2O_4 + 3H_2O = PH_3O_4 + PH_3O_3.$$

Для фосфорного и фосфористого ангидридов - известны ли-

драты для фосфористого H_3PO_3 - фосфористая кислота

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2PH_3O_3$$

а для фосфорного P_2O_5 известны три гидрата; они образуются присоединением к фосфорному ангидриду различного числа частиц воды. Так при соединении фосфорного ангидрида с одной частицей воды образуется **метафосфорная кислота**:

$$P_2O_5 + H_2O = 2PHO_3$$

Когда же в реакции участвуют две частицы воды, то получается так называемая **пирофосфорная кислота**.

$$P_2O_5 + 2H_2O = P_2H_4O_7.$$

и наконец при участии трех частиц воды результатом является **ортофосфорная кислота**

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PH_3O_4$$

которая и представляет нормальный наиболее прочный гидрат фосфорного ангидрида. P_2O_5.

Первые два гидрата можно разематривать обратно, т.е как происходящие через отнятие от ортофосфорной кислоты последовательно одной и двух частиц воды почему их иногда называют **ангидридокислотами**.

Наконец известно еще одно соединение стоящее на ряду с другими кислотами фосфора, это фосфорноватистая кислота, ангидрид которой неизвестен, но по аналогии с азотом должен существующий иметь формулу P_2O_3.

Все названные кислоты обладают различною степенью осно-

вности, такъ H_3PO_2 и HPO_3 одноосновны, H_3PO_3 двуосновна, H_3PO_4 трехосновна и $H_4P_2O_7$ четырехосновна.

Фосфорный ангидридъ

P_2O_5

Фосфорный ангидридъ получается при горѣніи фосфора въ воздухѣ или въ кислородѣ. Такъ какъ онъ употребляется очень часто въ лабораторной практикѣ, то его приготовляютъ въ лабораторіяхъ въ большихъ количествахъ, пользуясь слѣдующимъ приборомъ: сквозь горло большого стекляннаго баллона проведена вертикальная трубка закрывающаяся сверху пробкой, снизу къ ней подвѣшена на платиновыхъ проволокахъ фарфоровая гашечка. Двумя другими отверстіями баллонъ соединяется съ одной стороны - съ газометромъ и U-образной трубкой, а съ другой съ пріемникомъ. Самое приготовленіе фосфорнаго ангидрида ведутъ такимъ образомъ: черезъ трубку бросаютъ въ фарфоровую чашку нѣсколько кусочковъ бѣлого фосфора и зажигаютъ его прикосновеніемъ раскаленной проволоки. Въ то же время пропускаютъ черезъ баллонъ помощію газометра или аспиратора струю воздуха или кислорода предварительно тщательно осушеннаго въ U-образной трубкѣ съ кусочками пемзы смоченными крѣпкой сѣрной кислотой. Образующіеся при сгораніи бѣлые пары фосфорнаго ангидрида частью отсѣдаютъ въ самомъ баллонѣ, частью и въ пріемникѣ. Когда весь брошенный фосфоръ сгоритъ, то бросаютъ еще нѣсколько кусочковъ и такъ поступаютъ до тѣхъ поръ, пока не наберется требуемое количество фосфорнаго ангидрида.

Фосфорный ангидридъ представляетъ собою рыхлую бѣлоснѣж-

ную аморфную и объемистую, неулетучивающуюся при накали-
ании. Онъ весьма жадно поглощаетъ влагу и расплывается на воздухѣ
Въ холодной водѣ онъ растворяется съ шипѣніемъ, выдѣляя весьма
большое количество тепла и образуя обыкновенно метафосфорную
кислоту

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

Если же вода была нагрѣта, то въ результатѣ получается нор-
мальный гидратъ - ортофосфорная кислота:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

но и въ этомъ случаѣ сначала образуется HPO_3 переходящая
при нагрѣваніи въ орто-кислоту:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Благодаря сильному сродству къ водѣ P_2O_5 является сильнымъ о-
безвоживающимъ средствомъ. Онъ отнимаетъ воду какъ ме-
ханически связанную, такъ и химически присоединенную. Пр-
имѣромъ послѣдняго случая можетъ служить полученіе помощью
его ангидридовъ изъ кислотъ; такъ можно получить напр. SO_3,
N_2O_5 и др. Примѣромъ перваго употребленіе его для осуши-
ванія газовъ гдѣ его дѣйствіе бываетъ сильнѣе, чѣмъ хлорис-
таго кальція или сѣрной кислоты.

Ортофосфорная кислота
H_3PO_4.

Ортофосфорную кислоту, называемую также фосфорной ки-
слотой можно получить кромѣ растворенія P_2O_5 въ горячей
водѣ еще окисленіемъ бѣлаго фосфора разжиженной азот-

ной кислотой; образующійся растворъ выпаривать запаянъ въ платиновой чашкѣ. Сущенная и охлажденная фосфорная кислота является въ видѣ безцвѣтныхъ прозрачныхъ кристалловъ, хорошо растворяющихся въ водѣ и расплывающихся при стояніи на воздухѣ, они поглощенія влаги въ густую жидкость съ сильно кислой реакціей. Что касается химическаго характера ея, то она является трехосновной кислотой и структурная формула ея поэтому должна быть такова $O=P\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$; но мы не можемъ считать эту формулу вполнѣ достовѣрною, потому что принимая такую структуру мы должны считать всѣ водные остатки ея совершенно тождественными въ химическомъ отношеніи, чего на самомъ дѣлѣ однако не замѣчается: такъ два водныхъ остатка ея замѣщаются легко металлами съ образованіемъ кислыхъ солей, тогда какъ третій не обнаруживаетъ почти никакого стремленія къ замѣщенію, и кислыя соли вида $PO(OH)(RO)(RO)$ имѣютъ среднюю реакцію и не способны разлагать даже углекислыхъ солей, такъ что для замѣщенія третьяго водного остатка приходится употреблять щелочи. Такое отношеніе водного остатка приводитъ насъ къ заключенію, что или структура фосфорной кислоты иная или же съ замѣщеніемъ водныхъ остатковъ падаетъ химическая энергія въ силу насыщенія части кислотности.

Тѣмъ не менѣе фактъ существованія средней соли позволяетъ считать ортофосфорную кислоту трехосновной. Какъ таковая она способна давать съ одноатомными элементами три ряда солей которымъ для отличія придаютъ иныя названія: однометаллическ-

кій, двуметаллический и триметаллический, напр.

NaH_2PO_4 - однометаллический фосфорнокислый натръ

Na_2HPO_4 - двуметаллический " "

$Ca_3(PO_4)_2$ - триметаллический фосфорнокислый кальцій

Соли ортокислоты не здовиты и имѣютъ различныя примѣненія въ техникѣ и медицинѣ.

Въ лабораторіяхъ эта кислота находится обыкновенно въ видѣ двуметаллическаго фосфорнокислаго натра.

Его получаютъ насыщеніемъ раствора фосфорной кислоты углекислымъ натромъ Na_2CO_3 до тѣхъ поръ пока не наступитъ средняя реакція и не прекратится выдѣленіе CO_2 (реакція здѣсь идетъ такъ:

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2)$$

Этимъ признакомъ руководятся только потому, чтобы не получить Na_2HPO_4, смѣшаннымъ съ избыткомъ Na_2CO_3, а вовсе не изъ боязни получить триметаллическую соль Na_3PO_4. Хотя въ двуметаллической соли Na_2HPO_4 есть еще атомъ водорода способный замѣщаться металлами, но кислотныя свойства соли настолько слабы, что онъ не можетъ вымѣнится на натрій изъ Na_2CO_3 для этого нужно уже основаніе - $NaHO$. Для ортофосфорной кислоты характерны двѣ соли. Одна изъ нихъ получающаяся замѣщеніемъ въ ортокислотѣ всѣхъ водородовъ двумя металлами сразу, магніемъ и аммоніемъ представляетъ бѣлый осадокъ нерастворимый въ нейтральныхъ жидкостяхъ и называется фосфорнокислый аммiакъ магнезія $(NH_4)O_4PMg$. Въ видѣ

этой соли всегда определяется орто-кислота въ количественномъ анализѣ.

Другая же соль, получаемая взаимодѣйствіемъ ортокислоты или ея какихъ нибудь солей съ азотнокислымъ серебромъ, есть фосфорнокислое серебро Ag_3PO_4. Эта соль представляетъ желтый осадокъ и съ помощью ея отличаютъ въ количественномъ анализѣ орто-кислоту отъ пиро- и мето- кислотъ, которыя съ $AgNO_3$ даютъ бѣлые осадки.

Пирофосфорная кислота

$H_4P_2O_7$.

Она образуется при продолжительномъ нагрѣваніи ортофосфорной кислоты при температурѣ не высшей 240° вслѣдствіе выдѣленія двумя частицами послѣдней частицы воды.

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7.$$

Пирофосфорная кислота представляетъ бѣлую кристаллическую массу, легкорастворимую въ водѣ. Въ растворѣ при обыкновенной температурѣ она медленно переходитъ въ орто-кислоту, при нагрѣваніи же весьма скоро.

Пирофосфорная кислота четырехосновна и даетъ съ одноатомными металлами четыре ряда солей. Четыре металлическія соли ея образуются прокаливаніемъ двухметаллическихъ солей ортофосфорной кислоты.

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

они болѣе постоянны, чѣмъ сама кислота - пиро- и не измѣняются при кипяченіи ихъ растворовъ. Взаимодѣй-

ствіемъ изъ съ $AgNO_3$ получается бѣлый порошкообразный осадокъ $Ag_4P_2O_7$.

Метафосфорная кислота

HPO_3

Метакислота получается прокаливаніемъ пиро или орто-кислоты при температурѣ высшей 240°.

Она представляетъ стекловидную прозрачную массу, поэтому въ аптекахъ ее называютъ acidum phosphoricum glaciale, при нагрѣваніи она плавится, а при высокой температурѣ улетучивается безъ разложенія. Мета-кислота расплывается на воздухѣ и легко растворяется въ водѣ. Свѣжій растворъ ея свертываетъ яичный бѣлокъ, чѣмъ она рѣзко отличается отъ орто- и пиро-кислотъ, которыя этого дѣйствія не производятъ. Въ водномъ растворѣ при обыкновенной температурѣ метафосфорная кислота довольно прочна, но при нагрѣваніи она снова переходитъ въ орто-кислоту. Метакислота одноосновна: $HPO_3 = \begin{matrix} O \\ O= \end{matrix} P\text{-}OH$.

Соли ея получаются прокаливаніемъ однометаллическихъ солей орто-кислоты, напр.

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O.$$

при кипяченіи изъ водныхъ растворовъ они переходятъ обратно въ соли орто-кислоты. Азотнокислое серебро осаждаетъ изъ растворовъ солей мета-кислоты бѣлый студенистый осадокъ $AgPO_3$.

Фосфористый ангидрид.

P_2O_3.

Низшая степень окисления фосфора – фосфористый ангидрид. образуется при горении фосфора при недостаточном доступе воздуха. Это достигается следующим образом в длинную стеклянную трубку помещают несколько кусочков бывалого фосфора и пропускают медленную струю сухого воздуха; важно, чтобы он горел бледным беловатым пламенем (признак образования P_2O_3, а не P_2O_5.) Фосфористый ангидрид по внешнему виду сходен с P_2O_5., он также представляет белый аморфный порошок, расплывающийся на воздухе и легко растворяющийся в воде с выделением тепла, меньшим, чем при растворении P_2O_5, и образованием гидрата – фосфористой кислоты:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Как соединение не вполне насыщенное кислородом, он окисляется на воздухе, переходя в P_2O_5; при нагревании горит; иногда он и сам собой разгорается, но это бывает тогда, когда к нему были примешаны частицы несгоревшего фосфора.

Фосфористая кислота

H_3PO_3.

Ее можно получить, кроме растворения P_2O_3 в воде еще действием трехлористого фосфора на избыток воды

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Если же воды будет недостаточно, то PCl_3 действует иным образом на воду, а также и на образовавшиеся раньше частицы

H_3PO_3, именно: выдѣляетъ фосфористый ангидридъ.

$$2PCl_3 + 3H_2O = P_2O_3 + 6HCl$$

$$PCl_3 + H_3PO_3 = P_2O_3 + 3HCl.$$

Если получаемые растворы H_3PO_3 выпарить до густоты сиропа и потомъ охладить, то образуются кристаллы, легко расплывающіеся на воздухѣ. Фосфористая кислота очень непрочна: при слабомъ нагрѣваніи и даже при обыкновенной температурѣ она переходитъ въ орто-кислоту.

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Признакомъ начавшагося разложенія служитъ появленіе характернаго запаха PH_3. Фосфористая кислота, несмотря на то, что имѣетъ три атома водорода, является лишь двухосновной кислотой: $H_3PO_3 = \begin{matrix} O=P-OH \\ O=P-OH \end{matrix}$ значитъ предѣломъ насыщенія ея основаніями будутъ соли типа Na_2HPO_3

Фосфорноватистая кислота

H_3PO_2

Соль ея образуется какъ побочный продуктъ при добываніи фосфористаго водорода:

$$3KHO + 4P + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$$

Если желаютъ получить свободную фосфорноватистую кислоту, то берутъ въ предыдущей реакціи вмѣсто KOH - $Ba(OH)_2$. тогда получится въ результатѣ $Ba(H_2PO_2)_2$, изъ этой же соли легко извлечь Ba дѣйствіемъ сѣрной кислоты, образующейся баріемъ нерастворимую соль; отфильтровавъ, получимъ растворъ свободной H_3PO_2

По удаленіи изъ раствора воды, испареніемъ подъ колоколомъ воз-

душного насоса) получается безцвѣтная чистая жидкость, способная при низкихъ температурахъ кристаллизоваться. Фосфорноватистая кислота очень не прочна. При нагрѣваніи она переходитъ въ орто-кислоту $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$

Стремленіе ея къ переходу въ ортокислоту, настолько сильно, что она отнимаетъ для этого кислородъ у многихъ тѣлъ, напр. H_2SO_4 она раскисляетъ въ H_2SO_3 и даже въ сѣру. Слѣдовательно она является сильнымъ раскисляющимъ средствомъ. Въ то же время фосфорноватистая кислота дѣйствуетъ и **обвосстановливающимъ** образомъ. Посредствомъ ея можно получить даже водородное соединеніе металла.

Изъ трехъ атомовъ водорода въ фосфорноватистой кислотѣ только одинъ способенъ замѣщаться **металлами**, потому она одноосновна $H_3PO_2 = \begin{matrix} O= \\ H \end{matrix} P \begin{matrix} -H \\ -OH \end{matrix}$. Соли ея типа NaH_2PO_2; они очень непрочны и въ водномъ растворѣ переходятъ въ соли орто-кислоты

Мышьякъ.

As

75.

Мышьякъ встрѣчается въ природѣ какъ въ свободномъ состояніи - самородный мышьякъ, такъ и въ видѣ своихъ соединеній, образующихся многіе минералы. Слѣды его были открыты въ твердыхъ остаткахъ морской воды, различныхъ минеральныхъ водъ, въ каменномъ углѣ, въ почвѣ. Нашли его даже въ накипи чайника. Мышьякъ въ видѣ сѣрнистыхъ и кислородныхъ соединеній былъ извѣстенъ еще въ древнія времена.

Мышьякъ получается фабричнымъ путемъ изъ мышьяковистаго колчедана $FeAsS$, для чего послѣдній накаливаютъ въ чугунныхъ ретортахъ

безъ доступа воздуха. Тогда происходитъ разложеніе $FeAsS = FeS + As$. изъ этихъ продуктовъ разложенія FeS, какъ тѣло нелетучее, остается въ ретортѣ, а As возгоняется и отлагается на стѣнкахъ пріемника въ видѣ землистаго сѣраго и не блестящаго порошка; въ такомъ видѣ онъ содержитъ нѣкоторыя примѣси: мышьяковистый ангидридъ, сѣрнистый мышьякъ и др. отъ которыхъ онъ очищается вторичной возгонкой.

Чистый мышьякъ по внѣшнему виду сходенъ съ металлами. Онъ является въ видѣ листоватой массы кристаллическаго сложенія, съ сѣро-стальнымъ цвѣтомъ и сильнымъ металлическимъ блескомъ, удѣльный вѣсъ его = 6,7. Мышьякъ не имѣетъ только одного свойства металла - ковкости; онъ на столько хрупокъ, что его можно истолочь въ порошокъ. При нагрѣваніи мышьякъ улетучивается, не плавясь; пары его имѣютъ лимонно-желтый цвѣтъ; плотность ихъ = 150, поэтому молекула парообразнаго мышьяка состоитъ изъ четырехъ атомовъ, какъ и молекула фосфора. По охлажденіи паровъ получается прямо твердый мышьякъ въ видѣ ромбоэдрическихъ кристалловъ. На воздухѣ мышьякъ медленно окисляется, покрываясь бурой коркой. Нагрѣтый онъ загорается и горитъ голубоватымъ пламенемъ, образуя низшую степень окисленія - мышьяковистый ангидридъ As_2O_3, выдѣляющійся въ видѣ бѣлаго дыма съ характернымъ чесночнымъ запахомъ. Мышьякъ весьма энергично реагируетъ съ галоидами, сѣрою и многими металлами.

Соединенія мышьяка съ кислородомъ.

Для мышьяка какъ и для фосфора извѣстны двѣ степени окисленія: мышьяковый или мышьяный ангидридъ As_2O_5 и мышьяковистый ангидридъ As_2O_3. Первый даетъ подобно P_2O_5 три гидрата, изъ которыхъ самый прочный и лучше изслѣдованный соотвѣтствуетъ орто-

фосфорной кислоты, это мышьяковая кислота H_3AsO_4. Гидрата соответствующего As_2O_3 именно мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, в свободном состоянии не получено, хотя известны его соли.

Мышьяковистый ангидрид.

As_2O_3.

Мышьяковистый ангидрид есть самое обыкновенное соединение мышьяка, часто встречающееся в обыденной жизни под названием белого мышьяка или просто мышьяка. Он находить обширное применение в практике и потому готовится в больших количествах. Впрочем он встречается в природе и в самородном состоянии, но редко и в малых количествах. Получается он прокаливанием мышьяковистого колчедана ($FeAsS$) при доступе воздуха.

Свежий As_2O_3 представляет бесцветную прозрачную стекловидную массу аморфного строения и уд. веса = 3,78. При сохранении эта масса переходит в кристаллическую форму, причем делается непрозрачной белизны и принимает вид фарфора. Оба эти видоизменения почти тождественны в остальных свойствах; разница только та, что при выделении кристаллов As_2O_3 из раствора его стекловидного видоизменения в крепкой HCl, замечается довольно сильное свечение, тогда как при кристаллизации раствора фарфоровидного видоизменения, свечения не наблюдается. При нагревании As_2O_3 возгоняется, не плавясь. При охлаждении паров получается прямо твердый As_2O_3; в виде кристаллов правильной системы, если охлаждение было быстро, или в виде ромбических призм если оно медленно. Мышьяковистый ангидрид является обычно

изъ сильнѣйшихъ ядовъ, извѣстенъ и основано его главнѣйшее примѣненіе. Онъ употребляется для уничтоженія различныхъ вредныхъ животныхъ какъ-то мышей, крысъ, а также случается, что онъ служитъ людямъ средствомъ злонамѣренныхъ отравленій и самоубійствъ.

Дѣйствіе As_2O_3 на животный организмъ, проявляющееся, когда онъ будетъ введенъ въ кровь, или желудокъ или даже въ легкія посредствомъ вдыханія паровъ или пыли его, обусловливается разъѣдающимъ дѣйствіемъ его на живыя ткани, съ которыми онъ приходитъ въ соприкосновеніе и парализующимъ вліяніемъ на дѣятельность мозговыхъ нервовъ. – Замѣчательно, что можно привыкнуть къ мышьяку на столько что даже сильныя пріемы его не будутъ приносить вреда. Впрочемъ употребленіе мышьяка въ малыхъ дозахъ оказываетъ даже благотворное дѣйствіе на организмъ, почему онъ и предписывается иногда докторами. Мышьяковистый ангидридъ немного растворимъ въ водѣ. Растворъ его обладаетъ слабокислой реакціей и способенъ реагировать съ основаніями, давая соли типа Na_3AsO_3. Поэтому въ растворѣ As_2O_3 предполагаютъ существованіе мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 трехъосновн. отличающейся этимъ отъ аналогичной ей – фосфористой кислоты H_3PO_3. Въ свободномъ состояніи H_3AsO_3 не получена. Соли мышьяковистой кислоты почти всѣ нерастворимы въ водѣ, за исключеніемъ солей щелочныхъ металловъ. Мѣдныя соли ея имѣютъ примѣненіе въ красильной практикѣ и главнымъ образомъ въ малярномъ дѣлѣ подъ названіемъ своего яркаго зеленаго цвѣта и нерастворимости въ водѣ. Эти краски весьма ядовиты и требуютъ осторожности въ употре-

бленія, такъ какъ, кромѣ того, что они нанесенныя, напр. на обои или на матерію, отстаютъ отъ нихъ, обсыпаются, они могутъ въ нѣкоторыхъ условіяхъ давать испаренія, содержащія мышьякъ. Именно обои приклеенныя обыкновенно къ стѣнамъ комнатъ крахмальнымъ клейстеромъ, въ которомъ легко можетъ произойти кислое броженіе съ выдѣленіемъ водорода, причемъ послѣдній, приходя въ соприкосновеніе (in statu nascendi). съ мышьяковистыми красками, возстановляетъ ихъ въ мышьяковистый водородъ, который и отравляетъ атмосферу комнаты.

Въ виду нерастворимости многихъ соединеній H_3AsO_3 - нѣкоторыя основанія могутъ служить **противоядіями** при отравленіи мышьякомъ лишь бы они сами по себѣ не были вредны для животнаго организма.

Мышьяковый ангидридъ.

$$As_2O_5$$

Онъ получается прокаливаніемъ кристалловъ мышьяковой кислоты до красно-каливной жары. Это накаливаніе слѣдуетъ вести осторожно, такъ какъ получающійся As_2O_5 можетъ легко при перегрѣваніи перейти въ As_2O_3: $As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$; As_2O_5 представляетъ собою безцвѣтную аморфную массу, растворяющуюся на воздухѣ вслѣдствіе поглощенія влаги и образованія гидрата H_3AsO_4.

Мышьяковая кислота.

$$H_3AsO_4.$$

Она получается окисленіемъ мышьяковистаго ангидрида. Мышьяковую кислоту можно получить въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ.

расплывающихся на воздухе. При нагрѣваніи этихъ кристалловъ образуются послѣдовательно пиромышьяковая кислота - $H_4As_2O_7$ и мета-мышьяковая кислота $HAsO_3$. Обѣ эти кислоты весьма непрочны и при раствореніи въ водѣ тотчасъ же переходятъ въ орто-кислоту H_3AsO_4. Изъ этого уже видно, что мышьяковая кислота вполнѣ аналогична фосфорной кислотѣ. Кромѣ того она также растворима въ водѣ, обладаетъ кислой реакціей и трехосновна; для нея также характерны соли: мышьяковистый аммiакъ - магнезія $MgNH_4AsO_4$ и мышьяковокислое серебро Ag_3AsO_4. Мышьяковая кислота, а также и ея соли значительно менѣе ядовиты, чѣмъ As_2O_3 и его соединенія.

Соединенія мышьяка съ водородомъ.

Съ водородомъ мышьякъ образуетъ не три соединенія, какъ фосфоръ, а только одно - мышьяковистый водородъ AsH_3, сходное во многихъ отношеніяхъ съ газообразнымъ фосфористымъ водородомъ PH_3, но нѣсколько отличающееся отъ него совершеннымъ отсутствіемъ признаковъ основанія. Такъ же замѣчается и относительно прочности этихъ соединеній: NH_3 есть тѣло довольно прочное, PH_3 разлагается гораздо легче, а AsH_3 и SbH_3 распадаются очень легко

Мышьяковистый водородъ AsH_3

Мышьяковистый водородъ образуется всегда, когда водородъ въ состояніи выдѣленія приходитъ въ соприкосновеніе съ мышьякомъ. Въ довольно чистомъ видѣ его получаютъ обыкновенно дѣйствіемъ соляной кислоты на сплавъ цинка съ мышьякомъ. Но AsH_3 можно получить еще многими способами. Мышьяковы-

стый водородъ представляетъ собою безцвѣтный газъ характернаго гес-
ноглаго запаха. Онъ чрезвычайно ядовитъ, даже малое количество его при-
чиняетъ сильное страданіе, а сколько нибудь значительная подмѣсь
къ воздуху влечетъ за собою неминуемую смерть. Зажженный мы-
шьяковистый водородъ горитъ на воздухѣ весьма характернымъ голубо-
ватымъ пламенемъ, которое коптитъ подобно пламени обыкно-
венной свѣчи если въ него внести холодную фарфоровую пластинку,
то на ней сейчасъ появится бурое или черное пятно, съ металли-
ческимъ блескомъ, состоящее изъ частицъ мышьяка.

Явленіе это происходитъ отъ того, что $As H_3$ частію разлага-
ется отъ температуры, развиваемой его горѣніемъ, а освободившія-
ся частицы мышьяка, и не успѣвшія еще сгорѣть отсѣдаютъ
въ видѣ копоти. Такое же разложеніе $As H_3$ происходитъ при пропу-
щеніи его, черезъ накаленную стеклянную трубку, на чемъ основано устрой-
ство, такъ называемаго прибора Марша, посредствомъ котораго можно
открыть самыя незначительныя слѣды мышьяка до одной стотысяч-
ной грамма As_2O_3. Приборъ Марша состоитъ изъ снаряда для до-
бываніа водорода, осушительной трубки съ хлористымъ кальціемъ и
длинной вытянутой съуженной трубки изъ тугоплавкаго стекла. Въ сосудъ
вносятъ H_2SO_4 и Zn и прибавляютъ раствора какого-нибудь соединенія мы-
шьяка, напр двумышьяковокислаго натра Na_2HAsO_4. Тог-
да будетъ выдѣляться смѣсь водорода съ $As H_3$. Если зажечь нагрѣть
длинную трубку въ какомъ нибудь мѣстѣ, то проходящій черезъ нагрѣ-
тое мѣсто $As H_3$ будетъ разлагаться и частицы мышьяка осядутъ въ
ближайшемъ съуженіи трубки и образуютъ темное зеркальное
кольцо. Выходящій изъ трубки газъ зажигаютъ, и онъ горитъ

ливаніе этого пламени и пятна, образующіяся на внесенной фарфоровой пластинкѣ будутъ также указывать на присутствіе мышьяка. Легкость образованія мышьяковистаго водорода, а также легкость съ которою онъ можетъ быть открытъ имѣютъ важное значеніе въ судебно медицинской химіи. Мышьякъ т.е As_2O_3, благодаря отсутствію замѣтнаго вкуса, незамѣтному запаха, безцвѣтности растворовъ также вслѣдствіе легкости съ какой онъ попадаетъ въ руки публики -какъ ядъ для крысъ- является излюбленнымъ средствомъ преступленія, огромное большинство умышленныхъ отравленій совершается посредствомъ него. Свойства же AsH_3 даютъ вѣрный и чувствительный способъ доказательства его присутствія. При судебныхъ изслѣдованіяхъ поступаютъ обыкновенно такимъ образомъ: берутъ внутренности трупа, какъ то стѣнки желудка, кишки и т.п. и кипятятъ ихъ съ HNO_3 и $KClO_3$. Послѣ кипѣнія жидкость отфильтровываютъ, фильтруютъ, разбавляютъ сильно водой и обрабатываютъ сѣроводородомъ. - Тогда мышьякъ если только онъ былъ вмѣстѣ съ другими тѣлами, сходными съ нимъ по свойствамъ осѣдаетъ. Этотъ осадокъ, содержащій весь мышьякъ въ концентрированномъ видѣ растворяютъ въ царской водкѣ и изслѣдуютъ въ приборѣ Марша. Тамъ открываютъ его присутствіе, и собираютъ его по возможности весь, въ видѣ пятенъ и зеркалъ - съ цѣлью полнаго осѣданія мышьяка и вливаетъ въ трубку нѣсколько сгущеній. - собираютъ для того, чтобы продѣлать повторныя реакціи на мышьякъ и тѣмъ точно доказать его присутствіе, по тому что аналогично мышьяку функціонируетъ и сурьма. - Само собою разумѣется, что при этихъ изслѣдованіяхъ слѣдуетъ обратить особенное вниманіе

ніе на чистоту матеріаловъ, употребляемыхъ при приготовленіи водорода, такъ какъ обыкновенно H_2SO_4 и Zn нечисты и содержатъ мышьякъ.

Соединенія мышьяка съ галоидами.

Мышьякъ подобно P. прямо соединяется со всѣми галоидами, но даетъ только трехъ-галоидныя соединенія; двух и пятигалоидныхъ соединеній для него неизвѣстно. Эти соединенія мышьяка аналогичны соотвѣтствующимъ фосфорнымъ соединеніямъ, также дымятъ на воздухѣ и разлагаются избыткомъ воды.

Трехлористый мышьякъ

$AsCl_3$

образуется при растореніи мышьяковистаго ангидрида или сѣрнистаго мышьяка въ крѣпкой царской водкѣ, въ видѣ водянаго раствора съ избыткомъ HCl. Вполнѣ чистый водою разлагается. - Представляетъ собою безцвѣтную маслянистую жидкость, легко улетучивающуюся. Весьма ядовитъ.

Съ нимъ сходны по свойствамъ трехбромистый мышьякъ $AsBr_3$ и трехіодистый мышьякъ AsI_3 - оба тѣла твердыя. и трехфтористый мышьякъ $AsFl_3$ - безцвѣтная жидкость.

Соединенія мышьяка съ сѣрою.

Мышьякъ даетъ съ сѣрою три соединенія As_2S_2, As_2S_3 и As_2S_5. Послѣднія два соединенія соотвѣтствуютъ двумъ окисламъ мышьяка, а всѣ эти тѣла могутъ быть получены прямымъ соединеніемъ мышьяка съ сѣрою, именно сплавленіемъ ихъ въ соотвѣтствующихъ пропоріяхъ.

Двусѣрнистый Мышьякъ

As_2S_2

встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи. Онъ образуетъ кристаллы краснаго цвѣта; употребляется, какъ краска, а также идетъ на приготовленіе фейерверочныхъ огней.

Трехсѣрнистый мышьякъ

As_2S_3

встрѣчается въ природѣ и представляетъ собою золотисто-желтые блестящіе кристаллы. Трехсѣрнистый мышьякъ получается въ видѣ лимонно желтаго осадка, при дѣйствіи сѣроводорода на какія бы то ни было растворимыя соединенія мышьяка, какъ мышьяковистыя, такъ и мышьяковыя. - Необходимо замѣтить, что осадокъ As_2S_3 дѣйствіемъ сѣроводорода можно получить только изъ кислыхъ растворовъ, т.е. не иначе какъ въ присутствіи свободной кислоты. Это основывается на томъ обстоятельствѣ, что хотя As_2S_3 не растворимъ ни въ водѣ ни въ слабыхъ кислотахъ, но онъ легко растворяется въ щелочахъ, въ углекислыхъ и особенно въ сѣрнистыхъ. Раствореніе As_2S_3 въ щелочахъ обусловливается образованіемъ растворимыхъ сульфосолей. **Сульфо- или тіо-солями** называются тѣла, происходящія отъ обыкновенныхъ солей, черезъ замѣщеніе въ нихъ кислорода его аналогомъ-сѣрою, напр. $As Na_3O_3$ - $As Na_3S_3$.

Такъ какъ сульфосоли сходны по составу и реакціямъ съ обыкновенными кислородными солями, то ихъ можно разсматривать какъ соли такихъ кислотъ, въ которыхъ кислородъ замѣщенъ сѣрою. Такія кислоты, называемыя **сульфокислотами** въ свободномъ состояніи неизвѣстны. Образовать сульфосоли способенъ не одинъ мышьякъ, ихъ имѣютъ также многіе элементы, какъ то: сурьма

золото, платина и др.

При взаимодействіи As_2S_3 съ сѣрнистыми щелочами онъ реагируетъ подобно кислотнымъ ангидридамъ при ихъ дѣйствіи на окиси металловъ, т.е прямо слагается съ ними и даетъ сульфосоли.

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3.$$

Мышьяковистыя сульфосоли щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ, подобно мышьяковистымъ солямъ щелочныхъ металловъ.

Пятисѣрнистый мышьякъ

As_2S_5

соотвѣтствующій мышьяковистому ангидриду As_2O_5 не образуется дѣйствіемъ H_2S на мышьяковистыя соли. Онъ получается въ видѣ свѣтложелтаго осадка при разложеніи кислотами сульфосолей, соотвѣтствующихъ мышьяковой кислотѣ.

Сурьма.

Sb.

122.

Сурьма хотя и встрѣчается въ природѣ въ большихъ массахъ, но все-таки довольно распространена. Она встрѣчается какъ самородной такъ и въ видѣ различныхъ своихъ соединеній, изъ которыхъ самымъ распространеннымъ и важнѣйшимъ является сурьмяный блескъ Sb_2S_3 или сѣрая сурьмяная руда. - минералъ мѣстно кристаллическаго строенія съ металлическимъ блескомъ.

Сурьму добываютъ обыкновенно заводскимъ путемъ изъ сѣрнистой руды - сурьмянаго блеска - и для этого поступаютъ двоякимъ образомъ. Или измѣльченную руду сплавляютъ при высокой температурѣ съ желѣзомъ; тогда легко отнимаютъ сѣру:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS.$$

и образовавшееся сернистое железо в виде шлака всплывает на верх, так что его не трудно удалить. Или же руду обжигают на воздухе, тогда сера выгорает, а сурьма окисляется в Sb_2O_3. Образовавшуюся окись сурьмы прокаливают с углем, который восстановляет её в металлическую сурьму.

Сурьма по физическим свойствам еще более приближается к металлам, чем мышьяк. По внешности она представляет металл синеватого цвета с листовым изломом и сильным металлическим блеском, уд. вес ея = 6,7. Плавится она при 450° и при быстром охлаждении кристаллизуется. Ковкостью не обладает, хрупка. При обыкновенной температуре сурьма не окисляется, но накаленная загорается синеватым пламенем, развивая белый дым окиси сурьмы Sb_2O_3. Она прямо соединяется с галоидами. Разбавленныя кислоты, соляная и серная на нее не действуют, азотная кислота окисляет её в $HSbO_3$, но не растворяет.

Металлическая сурьма употребляется в практике для приготовления различных сплавов, при чем сурьма вообще придает сплаву блеск и жесткость. Из этих сплавов важнейшим является типографский металл. - 4 част. свинца и 1 ч. сурьмы. - употребляемый для отливки шрифтов; он легко плавок, хорошо отливается и, что очень важно, тверд, не мнется. Еще употребителен британский металл - 100 г. - олова, 8 г. Sb 2 г. Bi и 2 г. Cu. похожий на серебро и употребляемый для изготовления столовых и чайных принадлежностей

Кислородныя соединенія сурьмы

Сурьма образуетъ съ кислородомъ соединенія, аналогичныя окисламъ Fe и As, именно окись сурьмы Sb_2O_3 и сурьмяный ангидридъ Sb_2O_5. Въ этихъ соединеніяхъ ясно обнаруживается переходный характеръ сурьмы, зависящій отъ ея болѣе или менѣе атомнаго вѣса. Хотя высшій окисель сурьмы – Sb_2O_5 обнаруживаетъ явно кислотный характеръ, но низшая степень окисленія Sb_2O_3 приближается уже по свойствамъ къ металлическимъ окисламъ, она соединяется съ кислотами, образуя соли, т.е. реагируетъ какъ основаніе, поэтому она и называется окисью, а не ангидридомъ. — Кромѣ этихъ кислородныхъ соединеній сурьма имѣетъ одинъ окисель стоящій въ промежуткѣ между Sb_2O_3 и Sb_2O_5, это Sb_2O_4. Его формулу пишутъ такимъ именно образомъ, потому что сурьма входитъ въ соединеніе обыкновенно въ видѣ группы Sb_2. Изображаютъ иногда также: $Sb_4O_8 = Sb_2O_3 . Sb_2O_5$ и считаютъ это тѣло происходящимъ изъ соединенія Sb_2O_3 и Sb_2O_5 реагирующихъ въ этомъ случаѣ, какъ основной окисель съ кислотнымъ ангидридомъ.

Окись сурьмы

Sb_2O_3

получается при горѣніи металлической сурьмы на воздухѣ. Кромѣ того она получается разложеніемъ хлористой сурьмы углекислыми щелочами. Окись сурьмы есть бѣлый кристаллическій порошекъ, нерастворимый въ водѣ и въ слабыхъ минеральныхъ кислотахъ, но растворяющійся въ винной кислотѣ $C_4H_6O_6$ и кремовой солянокислой и особенно легко въ растворѣ, такъ называемаго винная камня, т.е кислого винноокислаго калія $KHC_4H_5O_6$. Въ послѣднемъ случаѣ рас-

творение происходить вследствіе образованія двойной соли черезъ замѣщеніе сурьмой водорода свободнаго водного остатка въ винномъ камнѣ. Но замѣчательно, что водородъ замѣщается здѣсь не прямо сурьмой, какъ бы слѣдовало ожидать, а одноатомной группой (SbO) называемой стибиломъ

$$2KH_5C_4O_6 + Sb_2O_3 = 2(SbO)KH_4C_4O_6 + H_2O$$

Это соединеніе $(SbO)KH_4C_4O_6$ обладаетъ способностью возбуждать рвоту, почему и называется рвотнымъ камнемъ; оно легко растворимо въ водѣ и хорошо кристаллизуется; употребляется въ медицинѣ въ качествѣ рвотнаго.

Сурьмяный ангидридъ

$$Sb_2O_5$$

получается осторожнымъ нагрѣваніемъ какого-нибудь гидрата его; онъ представляетъ желтоватую аморфную массу нерастворимую ни въ водѣ, ни въ слабыхъ кислотахъ; Sb_2O_5 имѣетъ два гидрата, но ни одинъ изъ нихъ не соотвѣтствуетъ нормальному гидрату, орто-кислотѣ; такое соединеніе, хотя и имѣется H_3SbO_4, но мало обслѣдовано, вслѣдствіе своей непрочности. Гидраты эти суть $HSbO_3$ и $H_4Sb_2O_7$.

Метасурьмяная кислота

$$HSbO_3.$$

называемая также прямо сурьмяной кислотой, получается при нагрѣваніи сурьмы съ крѣпкой азотной кислотой. Она представляетъ бѣлый аморфный порошекъ, нерастворимый въ водѣ и азотной кислотѣ. $HSbO_3$ есть слабая одноосновная кислота, образующая трудно растворимыя соли.

Пиросурьмяная кислота

$H_4Sb_2O_7$.

получается разложением пятихлористой сурьмы избытком воды. Представляет бурый порошок, нерастворимый в воде. $H_4Sb_2O_7$ - четырехосновна; соли ея получаются при сплавлении какими-нибудь соединениями сурьмы съ содой и селитрой. Изъ солей ея важна кислая пиросурьмяно-натровая соль $Na_2H_2Sb_2O_7$. представляющая бурый порошокъ кристаллическій, нерастворимый въ водѣ. Это почти единственная нерастворимая соль натрія и потому она имѣетъ важное значеніе для качественнаго анализа - соотвѣтствующая калійная соль растворима; нужно только убѣдиться въ кристалличности осадка, такъ какъ свободныя кислоты также даютъ изъ солей пиросурьмяной кислоты нерастворимый осадокъ $HSbO_3$, но аморфнаго строенія:

Промежуточный окисель Sb_2O_4

получается при прокаливаніи на воздухѣ, какъ Sb_2O_3, такъ и Sb_2O_5, въ первомъ случаѣ происходитъ поглощеніе кислорода: $Sb_2O_3 + O = Sb_2O_4$, а въ послѣднемъ выдѣленіе его $Sb_2O_5 = Sb_2O_4 + O$. Онъ представляетъ собой бурый порошокъ, желтѣющій при нагрѣваніи

Соединеніе сурьмы съ водородомъ

Сурьма даетъ съ водородомъ одно соединеніе сурьмянистый водородъ SbH_3, сходное во всѣхъ отношеніяхъ съ мышьяковистымъ водородомъ. Получается онъ довольно чистымъ - дѣйствіемъ HCl на сплавъ сурьмы съ цинкомъ. Также образуется подобно AsH_3, при всѣхъ случаяхъ, когда водородъ, въ состояніи выдѣленія приводится въ соприкосновеніе съ соединеніями сурьмы. SbH_3 представляетъ безцвѣтный газъ характернаго запаха: запрещенный

онъ горитъ на воздухѣ, какъ и $As H_3$ но болѣе ярким и интенсивнымъ голубоватымъ пламенемъ и развивая болѣе замѣтный дымъ Sb_2O_3. При накаливаніи онъ также разлагается и даетъ пятна и зеркало въ приборѣ Марша, - но цвѣтъ этихъ налетовъ черный, чѣмъ у мышьяка и они нерастворимы въ хлорноватистокисломъ натрѣ $NaClO$, чѣмъ ихъ можно отличить отъ мышьяковыхъ налетовъ. Свойства SbH_3 должно принимать во вниманіе при судебныхъ изслѣдованіяхъ, такъ какъ при случаяхъ отравленія часто употребляются для возбужденія рвоты сурьмяные препараты - рвотный камень - вслѣдствіе чего въ приборѣ Марша зеркало можетъ образоваться и отъ одной только сурьмы. Поэтому то и необходимъ поворотный анализъ этихъ налетовъ.

Соединенія сурьмы съ галоидами

Сурьма прямо соединяется со всѣми галоидами. Съ хлоромъ и бромомъ она образуетъ по два соединенія $SbCl_3$, $SbCl_5$ и $SbBr_3$, и $SbBr_5$. Съ іодомъ и іодомъ - по одному SbI_3 и Sb_2I_3. Важнѣйшими являются хлористыя соединенія.

Трехлористая сурьма
$SbCl_3$

получается подобно PCl_3 при пропусканіи медленной струи хлора надъ нагрѣтой сурьмой. Удобнѣе ее получить растворе-ніемъ окиси сурьмы или естественной сурьмы въ крѣпкой соляной кислотѣ. Трехлористая сурьма представляетъ собою безцвѣтную кристаллическую массу, плавящуюся при 72° и переходящуюся при 230°. Водою - при отсутствіи свободной HCl - она разлагается

[illegible] бѣлый порошокъ. Со-

ставъ его измѣняется, и зависитъ отъ различныхъ условій, какъ то отъ количества воды, температуры и пр.; но вообще онъ представляетъ соединеніе нѣсколькихъ частицъ окиси сурьмы, въ которомъ нѣкоторое количество кислорода замѣщено хлоромъ.

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

Обыкновенно принимаютъ его такой составъ: $Sb_2O_3 . SbOCl$, т.е считаютъ, что онъ есть соединеніе частицы Sb_2O_3 съ частицей хлорокиси сурьмы $SbOCl$. Чистая же хлорокись сурьмы или сурьмяный окси-хлоритъ $SbOCl$ получается при разложеніи $SbCl_3$ спиртомъ.

Пятихлористая сурьма

$SbCl_5$

образуется подобно PCl_5 прямымъ соединеніемъ сурьмы и хлора при избыткѣ послѣдняго. Она представляетъ собою желтоватую жидкость, которая при нагрѣваніи кипитъ и перегоняется, но постоянной точки кипѣнія не имѣетъ. Съ водою онъ реагируетъ при этомъ происходитъ полное разложеніе $SbCl_5$ съ образованіемъ пиросурьмяной кислоты

Соединенія сурьмы съ сѣрой.

Сурьма съ сѣрою образуетъ два соединенія Sb_2S_3 и Sb_2S_5 аналогичныя по свойствамъ съ соотвѣтственными соединеніями мышьяка. Подобно послѣднимъ, они также растворяются въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя сульфосоли, которыя подъ дѣйствіемъ кислотъ разрушаются.

Трехсѣрнистая сурьма

Sb_2S_3

встрѣчается въ природѣ въ видѣ темносѣраго сурмянаго блеска. Искуственно она получается въ лабораторіяхъ дѣйствіемъ H_2S на растворимыя соединенія окиси сурмы - въ присутствіи свободной кислоты - въ видѣ оранжеваго осадка. Разница въ цвѣтѣ природной и искуственной Sb_2S_3 зависитъ отъ различной степени раздѣленности вещества; если искуственную Sb_2S_3 нагрѣть, то она сплавится въ сѣрую массу, вполнѣ сходную съ природной рудой.

Пятисѣрнистая сурьма

Sb_2S_5

образуется при дѣйствіи H_2S на подкисленные растворы сурьмяной кислоты. Въ болѣе чистомъ видѣ она получается разложеніемъ натровой сульфосоли ортосурьмяной кислоты Na_3SbS_4. Это соединеніе называется солью Шлиппе легко получить кипяченіемъ пятисѣрнистой сурьмы съ сѣрою въ избыткѣ щелока натра. При дѣйствіи на соль Шлиппе соляной кислоты:

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

выдѣляется пятисѣрнистая сурьма, въ видѣ оранжево-краснаго осадка, похожаго на Sb_2S_3. Она растворима въ крѣпкой HCl и въ сѣрнистыхъ щелочахъ.

Висмутъ

Bi

208.

Висмутъ принадлежитъ къ числу распространенныхъ элементовъ. Онъ встрѣчается въ природѣ преимущественно или въ самородномъ или въ видѣ висмутоваго блеска Bi_2S_3.

Висмутъ получаютъ заводскимъ путемъ изъ висмутоваго блеска

Эту руду измельчают и обжигают на воздухе, образовавшуюся окись висмута возстановляют въ металлический висмутъ, прокаливаніемъ съ углемъ. Висмутъ представляетъ собою блестящій металлъ бѣлаго цвѣта съ легкимъ красноватымъ оттѣнкомъ. Уд. вѣсъ его = 9,9. Онъ обладаетъ нѣкоторою ковкостью и тягучестью. Плавится висмутъ при 264° и улетучивается при высокой температурѣ. При обыкновенной температурѣ не измѣняется на воздухѣ, будучи накаленъ, онъ сгораетъ въ окись Bi_2O_3. Въ соляной кислотѣ онъ не растворяется, но легко растворается въ HNO_3. Въ кипящей H_2SO_4 онъ превращается въ сѣрнокислую соль. Висмутъ значительно отличается отъ прочихъ членовъ группы азота. Уже физическія свойства самаго висмута показываютъ явный металлическій характеръ и это бываетъ еще замѣтнѣе при разсмотрѣніи его соединеній. Низшій окисель висмута Bi_2O_3 вполнѣ является основаніемъ, а высшій окисель Bi_2O_5 лишь въ очень слабой степени проявляетъ кислотный характеръ: онъ дѣйствуетъ со щелочами весьма неопредѣленно, соединенія и реагируетъ вообще скорѣе, какъ перекисъ металла, чѣмъ кислотный ангидридъ.

Соединенія висмута.

Висмутъ съ кислородомъ даетъ два соединенія Bi_2O_3 и Bi_2O_5, какъ и другіе элементы группы азота. Соединенія высшаго окисла т.е нѣкоторыя соли, въ которыхъ висмутъ носитъ металлоидный характеръ - весьма непрочны и потому самое существованіе ихъ является сомнительнымъ. Наоборотъ соединенія соотвѣтствующія низшему окислу, напр. соли образованныя реакціей между Bi_2O_3 и кислотами болѣе прочны и въ такомъ видѣ и встрѣчается обыкновенно въ практикѣ соединенія висмута. Вслѣдствіе малой энергичности Bi_2O_3, какъ основанія соли его обладаютъ стремленіемъ превращаться въ основныя.

Съ водородомъ Bi не даетъ соединенія. Съ галоидами онъ прямо соединяется, но даетъ соединенія только такого типа $BiCl_3$. Соединенія подобныхъ $SbCl_5$, PCl_5 онъ не образуетъ. Съ серою даетъ также только одно соединеніе Bi_2S_3.

Висмутовый ангидридъ

Bi_2O_5

получается слѣдующимъ образомъ: окисъ висмута обливаютъ щелочами, кипятятъ и пропускаютъ струю хлора. Тогда окисъ висмута окисляется въ висмутовую кислоту. Если полученный бурый осадокъ, представляющій должно быть щелочную соль висмутовой кислоты, промыть крѣпкой HNO_3 и затѣмъ водой, то получается висмутовый ангидридъ въ видѣ кровяно-краснаго осадка.

Окисъ висмута

Bi_2O_3.

образуется при горѣніи висмута на воздухѣ; она также можетъ быть получена прокаливаніемъ гидрата Bi, получаемаго осажденіемъ $Bi(NO_3)_3$ щелочами.

Bi_2O_3 представляетъ собою аморфный желтый порошокъ, нерастворимый въ водѣ, нолегко растворимый въ кислотахъ, съ образованіемъ солей висмута.

Окисъ висмута не имѣетъ нормальнаго гидрата $Bi(OH)_3$ при дѣйствіи щелочей на растворимыя соли висмута. напр на $Bi(NO_3)_3$ выдѣляется иногда гидратъ окиси висмута состава $BiHO_2$ или $BiO(HO)$ въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка.

Соли окиси висмута обыкновенно соотвѣтствуютъ или гидрату $Bi(OH)_3$ или $BiO(HO)$. т.е они образуются замѣщеніемъ водорода

въ кислотахъ или трехатомнымъ висмутомъ, напр. $Bi(NO_3)_3$, $Bi_2(SO_4)_3$ или же одноатомной группой BiO соотвѣтствующей стибилу SbO.

Азотновисмутовая соль. $Bi(NO_3)_3$ получается раствореніемъ металлическаго висмута въ азотной кислотѣ.

Она кристаллизуется большими прозрачными таблицами съ $5^{ю}$ частицами кристаллизаціонной воды. Въ маломъ количествѣ воды и въ присутствіи кислоты она растворяется безъ измѣненія.; при избыткѣ же воды растворъ мутится и выдѣляетъ бѣлый творожистый осадокъ основной азотновисмутовой соли $Bi(OH)_2NO_3$. Составъ ея можно представить себѣ, вообразивъ, что въ нормальномъ гидратѣ $Bi(OH)_3$ замѣщенъ только одинъ водный остатокъ кислотнымъ остаткомъ NO_3.

Если нагрѣвать основную соль то она теряетъ частицу воды и превращается въ соль $(BiO)NO_3$ соотвѣтствующую обыкновенному гидрату. Поэтому её можно представить какъ соединеніе съ кристаллизаціонной водой.

$$Bi(OH)_2NO_3 = (BiO)NO_3 . H_2O.$$

Хлористый висмутъ

$BiCl_3$.

получается раствореніемъ висмута въ царской водкѣ или въ крѣпкой соляной кислотѣ. По прилитіи воды растворъ мутится и выдѣляетъ бѣлый кристаллическій осадокъ хлорокиси висмута

$$BiCl_3 + H_2O = BiClO + HCl.$$

Бор

B или Bo

11.

Элементъ къ изученію свойствъ котораго мы теперь приступаемъ, стоитъ подобно водороду, особнякомъ между металлоидами. Такъ какъ нѣтъ у него такихъ аналоговъ, какими для азота являются P, As. и Sb.; для кислорода S и Se, для хлора Br. J. и Fl то его нельзя строго отнести ни къ одной изъ извѣстныхъ намъ группъ элементовъ. Впрочемъ Менделѣевъ въ своей періодической системѣ ставитъ его въ одну группу съ алюминіемъ и галіемъ; дѣйствительно: между B и Al есть сходство, но очень слабое, выражающееся лишь главнымъ образомъ въ томъ, что какъ Al и Ga, такъ и B. являются въ своихъ соединеніяхъ элементами трехатомными. Такое же сходство есть между боромъ группой азота. Гораздо болѣе сходства бора проявляетъ съ элементами группы углерода: C. Si. Sn. Pb. главнымъ образомъ съ кремніемъ Si въ своихъ свойствахъ, реакціяхъ и соединеніяхъ, но въ то же время легко отличается отъ этой группы своею элементарностью. и неимѣніемъ водороднаго соединенія.

Боръ встрѣчается въ природѣ въ видѣ борной кислоты и нѣкоторыхъ солей ея, но большихъ скопленій не образуетъ. Боръ получается обыкновенно прокаливаніемъ борнаго ангидрида Bo_2O_3 съ натріемъ въ закрытомъ тиглѣ. Тогда натрій возстановляетъ B_2O_3 въ B. а самъ превращается въ окисел натрія. Na_2O, которая соединяется съ избыткомъ B_2O_3, образуя борно-натровую соль. Образовавшійся боръ и распредѣляется въ этой соли.

Полученную массу обрабатываютъ водою, затѣмъ слабымъ

кислотами, которыя растворяютъ борно-натровую соль, не дѣйствуя въ то же время на боръ.

Боръ является въ свободномъ состояніи въ двухъ видоизмѣненіяхъ: аморфномъ и кристаллическомъ.

Аморфный боръ, получающійся только что описаннымъ способомъ представляетъ собою темнобурый порошокъ, аморфнаго строенія, въ водѣ не растворимый, но окрашивающій ее въ желтоватый цвѣтъ. Слабыя кислоты на него не дѣйствуютъ, крѣпкія же окисляютъ его при нагрѣваніи въ борную кислоту. На воздухѣ при обыкновенной температурѣ аморфный боръ не измѣняется, при накаливаніи же сгораетъ. Продуктами этого горѣнія получается смѣсь борнаго ангидрида B_2O_3 и азотистый боръ BN, потому что боръ также легко и прямо соединяется съ азотомъ, какъ и съ кислородомъ. Боръ прямо соединяется при накаливаніи также и съ металлами, сѣрой и хлоромъ.

Кристаллическій боръ выдѣляется при охлажденіи раствора аморфнаго бора въ расплавленномъ алюминіи. Поэтому его можно получить тѣмъ же способомъ какъ и аморфный боръ, употребляя вмѣсто натрія-алюминій и прокаливая болѣе долгое время, при болѣе высокой температурѣ. Но обыкновенно его получаютъ другимъ путемъ: въ тигель насыпаютъ аморфнаго бора цѣлый выбиваютъ его и вставляютъ палочку алюминія, затѣмъ тигель этотъ замазываютъ и вставляютъ въ другой тигель большихъ размѣровъ; промежутокъ засыпаютъ углемъ, замазываютъ крышку тигля и долгое время прокаливаютъ. По охлажденіи расплавленнаго алюминія нас-

поверхности выделяются кристаллы бора; их можно получить отдельно удаляя алюминий растворением в крепкой HCl или в щелочах.

Полученный таким образом кристаллический бор представляет мелкие кристаллы квадратной системы, они окрашены в желтый цвет, подобный цвету меда, не вполне прозрачны но просвечивают по краям. Неизвестно точно отчего зависит непрозрачность и окраска кристаллов, есть ли это включения примеси или же представляет характерную особенность кристаллов. Исследования хороших экземпляров борных кристаллов показали, что они во многих отношениях сходны с алмазом, что дало повод назвать их борными алмазами. Именно, они, подобно алмазу, обладают сильным блеском, большою преломляемостью; затем также индифферентно относятся к действию кислот и не особенно сильного нагревания. Наконец даже твердость их почти не уступает твердости алмаза.

Аналогия бора с углеродом замечается при сравнении кристаллического бора с алмазом, проявляется и во многих других отношениях. Так же как и уголь, с повышением температуры, при обыкновенной температуре эти тела совершенно индифферентны, при высокой же одни из самых энергичных. Затем углерод как аморфный, так и кристаллический (графит) можно получить совершенно теми же путями как аморфный так и кристаллический бор.

Подобная же аналогія можетъ быть проведена и относительно бора и кремнія.

Соединенія бора съ галоидами.

Боръ прямо соединяется съ галоидами образуя соединенія BCl_3, BBr_3 и BFl_3. Іодистаго соединенія неизвѣстно.

Хлористый боръ

BCl_3

образуется при горѣніи накаленнаго бора въ струѣ хлора.

Хлористый боръ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, легко летучую. На воздухѣ она дымитъ и водою разлагается.

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Фтористый боръ.

BFl_3.

сходный по своимъ свойствамъ со фтористымъ кремніемъ $SiFl_4$, получается при нагрѣваніи фтористаго кальція и борнаго ангидрида съ крѣпкой H_2SO_4 сначала происходитъ образованіе HFl, а потомъ онъ реагируетъ съ B_2O_3; вмѣстѣ это выразится уравненіемъ.

$$3CaFl_2 + 3H_2SO_4 + B_2O_3 = 3CaSO_4 + 2BFl_3 + 3H_2O$$

или

$$B_2O_3 + 6HFl = 2BFl_3 + 3H_2O.$$

Фтористый боръ представляетъ безцвѣтный газъ обугливающій органическія вещества и дымящійся на воздухѣ.

Водою онъ разлагается нѣсколько иначе, чѣмъ BCl_3, именно:

$$4BFl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBFl_4$$

слѣдовательно вмѣстѣ съ борной кислотой выдѣляется нефтористоводородная кислота, какъ было при BCl_3, а особое соединеніе, называемое

боро-фтористоводородной кислотой и представляет собой как бы соединение $BF_3 + HF$. Эта кислота известна не только в водном растворе, но и в виде своих солей.

Соединение бора с азотом.

Бор принадлежит к числу тех немногих элементов, которые способны прямо соединяться с азотом. Такая реакция происходит при горении аморфного бора в струе азота; впрочем вместо азота можно употребить воздух или окись азота, но тогда кроме азотистого бора BN получается примесь B_2O_3. Другим способом можно получить азотистый бор, прокаливая смесь борного ангидрида с углем в струе азота, этот способ более дешев, но не так удобен.

Азотистый бор представляет собою белый аморфный порошок, не изменяющийся на воздухе. Вода и кислоты при обыкновенной температуре на него не действуют. При высокой же температуре он реагирует с водяными парами с перегретыми, с образованием аммиака и борного ангидрида.

$$2BN + 3H_2O = B_2O_3 + 2NH_3.$$

Соединение бора с кислородом.

Бор с кислородом дает только одно соединение **борный ангидрид** B_2O_3, которому соответствует гидрат борная кислота H_3BO_3. Эти соединения самые важные из всех соединений бора.

Борная кислота

$B(OH)_3$.

В природе встречается как в виде натровой соли, так и в свободном состоянии. Во многих вулканических местностях, где обнаружены действующих вулканов, из земных трещин водя-

ляются водяные пары, содержащие некоторое количество свободной борной кислоты; они-то и служат для получения почти всей употребляющейся $B(OH)_3$. Так как в этих парах заключается очень малое количество $B(OH)_3$ то их не выгодно прямо обрабатывать на борную кислоту и поэтому употребляют другой способ. Выбирают на склонах горы несколько фумарол, расположенных террасами и обкладывают их кирпичом или же просто почвою. Устроенные таким образом бассейны соединяют трубами или желобами, могущими запираться и отпираться. В верхний из бассейнов наливают свежей воды; пары проходящие через эту воду оставляют в ней всю борную кислоту и нагревают ее так, что через сутки она начинает кипеть. Ей не дают долго кипеть и спускают в следующий бассейн где она еще поглощает некоторое количество $B(OH)_3$, а верхний бассейн снова наполняют водою.

Проходя таким образом несколько бассейнов, вода все более и более насыщается $B(OH)_3$ и в последнем бассейне она содержит столько борной кислоты, что можно приступить к ее извлечению. Такой все еще не особенно крепкий раствор борной кислоты спускают из бассейна в деревянные ящики, где он отстаивается, освобождается от грязи и другим механическим подмесей, а затем его переводят в ряд плоских свинцовых чашек, в которых происходит посредством испарения воды окончательное концентрирование раствора борной кислоты. Для нагревания этих чашек утилизируется теплота выделяющейся из земли паров. Когда раствор достигает известной концентрации (10° по Боме) его охлаждают. При этом выде-

лонятся кристаллы борной кислоты $B(OH)_3$, содержащие не более 20% побочных.

Борная кислота представляет собою слабую кислоту. Вследствие этого борную кислоту в водных растворах вытесняют из ее солей почти все другие кислоты, но при взаимодействии сухим путем т.е при сплавлении ее с солями других кислот происходит обратное явление – она вытесняет почти все другие кислоты; это объясняется нелетучестью ее при очень высоких температурах.

Если зажечь спиртовый раствор борной кислоты, то получается пламя с характерной зеленой каймой.

При нагревании до 100° борная кислота теряет частицу воды и переходит в метаборную кислоту:

$$B(OH)_3 - H_2O = HBO_2$$

При дальнейшем накаливании образуется борный ангидрид B_2O_3, представляющий собой бывшую стекловидную массу легкоплавкую, но почти нелетучую; он растворяется в воде с образованием борной кислоты:

$$2B(OH)_3 - 3H_2O = B_2O_3$$

Замечательно, что борнокислые соли не соответствуют ни одному из известных гидратов борного ангидрида, ни $B(OH)_3$, ни BHO_2. Они производятся от особого не известного в свободном состоянии гидрата соответствующего пироксилотаминовому гидрату $H_2B_4O_7$, образование которого можно представить таким образом:

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$$

Изъ солей борной кислоты больше замѣчательна натровая соль $Na_2B_4O_7$. называемая обыкновенно бурою, которая хорошо кристаллизуется. При прокаливаніи кристаллы вспучиваются, теряя изъ кристаллизаціонную воду и сплавляются въ прозрачную стекловидную массу. которая при охлажденіи, остается аморфною, не кристаллизуется, и потому не мутнѣетъ и не теряетъ прозрачности. Кромѣ того такое борное стекло способно растворять окислы различныхъ металловъ и окрашивается при этомъ въ различныя характерныя цвѣта. Вслѣдствіе способности растворять металлическіе окислы, бура имѣетъ примѣненіе въ качественномъ анализѣ. Для открытія вышеприведенныхъ металловъ, а также и въ пробахъ при спаиваніи металловъ, зачѣмъ образующаяся при накаливаніи окисѣ металла, препятствуетъ припою, тѣсно пристать къ его поверхности въ спаиваемомъ мѣстѣ. Для удаленія этого насыпаютъ это мѣсто бурой, которая растворяетъ образующійся окисѣ, оставляя чистую металлическую поверхность.

Группа углерода.

Къ группѣ углерода относятся четыре элемента: углеродъ (C-12), кремній (Si-28), олово (Sn-118) и свинецъ (Pb-206).

Кремній

Si

28.

Кремній или силицій въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается, но зато всюду встрѣчается въ соединеніи

съ кислородомъ. Послѣ кислорода это есть самый распространенный элементъ. Онъ входитъ въ составъ земной коры въ видѣ кремнезема SiO_2 или въ видѣ его гидратовъ, кремневыхъ кислотъ, или же въ видѣ солей кремневыхъ кислотъ, преимущественно Калія, натрія, кальція и магнія. Всѣ минералы такъ называемые силикаты, какъ то: альбитъ, ортоклазъ, полевой шпатъ, - суть соединенія кремнія. Въ свободномъ состояніи кремній является въ двухъ аллотропическихъ модификаціяхъ. кристаллическая и аморфная. Аморфный кремній готовится изъ такъ называемаго кремнефтористаго калія - K_2SiFl_6. Это тѣло представляетъ собою калійную соль кремнефтористоводородной кислоты H_2SiFl_6, которая по составу и свойствамъ подобна борнофтористой кислотѣ. Чистую K_2SiFl_6 - бѣлое кристаллическое, не растворимое въ водѣ тѣло, - полученаютъ вытиснѣ, смѣшиваютъ съ металлическимъ каліемъ или натріемъ и сильно прокаливаютъ, тогда K_2SiFl_6 разлагается каліемъ съ образованіемъ KFl и свободнаго Si.

$$K_2SiFl_6 + 4K = 6KFl + Si$$

При чемъ образуется сплавленная масса, которую выщелачиваютъ водой, причемъ KFl и избытокъ металлическаго калія въ ней растворяются, а Si получается въ видѣ бураго аморфнаго порошка. Такой кремній весьма напоминаетъ по внѣшнему виду и свойствамъ обыкновенный уголь и боръ. Онъ при накаливаніи горитъ сгорая въ SiO_2, при нагрѣваніи съ H_2SO_4 разлагаетъ её. Въ кислотахъ не растворяется.

Другое видоизменение кремния - кристаллический кремний из аморфного растворением его в расплавленном цинке. При охлаждении Si кристаллизуется. Из полученного, таким образом, королька цинк удаляют растворением в соляной кислоте причем в остатке получают черный порошок кристаллического кремния, который оказывается менее твердым, чем карбид бора и углерод; кристаллы его являются непрозрачными, так что они показывают меньшее сходство с алмазом нежели карбид бора и поэтому некоторые сравнивают эту модификацию с подобною же углеродною - графитом. Таким образом кристаллический кремний является во многих отношениях сходным и с таковым же видоизменением бора: он также обладает меньшей энергией чем аморфный, но в очень сильном жаре все таки сгорает, превращаясь в SiO_2. Кристаллический Si отличается от аморфного трудностью, с которою он вступает в реакции.

Соединение кремния с водородом

SiH_4.

Кремневый водород или водородистый кремний - газообразное вещество имеет состав SiH_4, получается подобно AsH_3 если на сплав Mg с Si действовать крепкой соляной кислотой. Выделяющийся безцветный газ, содержащий примесь водорода имеет неприятный запах и обладает способностью самовоспламеняться на воздухе, сгорая при этом в воду и SiO_2. Кремневый водород SiH_4 - тело весьма непрочное при пропускании через накаленную трубку он подобно AsH_3

и SbH_3 разлагается на Si и H.

Соединение кремния с галоидами.

Si с галоидами способен прямо соединяться при сильном накаливании

Четыреххлористый кремний

$SiCl_4$

получается, если пропускать струю хлора на раскаленный аморфный Si, но этот способ не позволяет приготовлять в значительном количестве $SiCl_4$. Он имеет применение при приготовлении органических веществ, в которых вместо углерода стоит аналогичный ему Si. Существует другой способ приготовления $SiCl_4$ и вообще многих галоидных его соединений совершенно подобный способу получения BCl_3.

Смесь кремнезема SiO_2 с углем смачивают каким либо органическим клеем, напр. патокой и формуют крепкой смеси ряд небольших шариков, затем подвергают их сильному накаливанию и пропускают струю сухого хлора, тогда имеет место следующая реакция:

$$SiO_2 + C + 2Cl_2 = SiCl_4 + CO_2$$

Как на необходимую предосторожность при получении $SiCl_4$ нужно указать на то, что, как хлор, так и все материалы и приборы, которые служат для его получения должны быть совершенно сухими, так как $SiCl_4$ весьма легко разлагается водой с образованием гидрата SiO_2

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$$

$SiCl_4$ представляет собой весьма летучую дымящуюся на воздухе бесцветную жидкость, кипящую при 57° весьма легко реагирующую с во-

дой, а также съ пылями, содержащими водные остатки.

Фтористый кремний

$SiFl_4$

Сродство кремнія къ фтору настолько сильно, что не удалось еще получить свободнаго фтора въ сосудахъ, сдѣланныхъ изъ веществъ, содержащихъ кремній. напр. стекло. Для полученія $SiFl_4$ на SiO_2 дѣйствуютъ фтороводородомъ:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$$

Для приготовленія его берутъ обыкновенно смѣсь толченаго стекла или же песку съ фтористымъ кальціемъ и обливаютъ её H_2SO_4. Сѣрная кислота при нагрѣваніи разрушаетъ $CaFl_2$ съ выдѣленіемъ HFl, который дѣйствуя на SiO_2 стекла или песка даетъ $SiFl_4$:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl$$

$$SiO_2 + 4HFl = 2H_2O + SiFl_4.$$

МВТУ. Механ.-Машиностр. ин-т
БИБЛІОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

Или если написать оба уравненія вмѣстѣ получимъ:

$$2CaFl_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = 2CaSO_4 + SiFl_4 + 2H_2O$$

Фтористый кремній есть безцвѣтный газъ весьма остраго запаха сильно дымящійся на воздухѣ. Это обусловливается весьма легкой разлагаемостью $SiFl_4$ водой. Реакція воды для $SiFl_4$ идетъ иначе, чѣмъ для $SiCl_4$. Тамъ происходитъ полная реакція. Здѣсь же реакція идетъ съ образованіемъ кислоты H_2SiFl_6.

$$3SiFl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiFl_6.$$

Для полученія H_2SiFl_6 - кремнефтористоводородной кислоты, фтористый кремній пропускаютъ черезъ газоотводную трубку въ воду, такъ какъ выдѣляющаяся въ водѣ студенистая кремневая кислота H_2SiO_4 можетъ закрыть трубку, то для избѣганія этого нижній конецъ ея погружаютъ въ слой

ртути. Полученную студенистую $Si(OH)_4$ отцеживают от водного раствора H_2SiF_6. H_2SiF_6, называемая еще кремнефтороводородом, получена только в водном растворе; при выпаривании такой раствор разлагается на SiF_4 и $2HF$. По своему химическому характеру она представляется кислотой двухосновной, дающей ряд солей, из которых калиевая соль K_2SiF_6 весьма трудно растворима в воде.

Кислородные соединения кремния.

Кремний с кислородом дает одно соединение SiO_2, называемое кремневым ангидридом. Это соединение весьма распространено в природе в виде минералов как в кристаллической виде, так и в аморфном. К первым принадлежат кварц, аметист и песок.

Аморфный SiO_2 может быть получен сильным прокаливанием $Si(OH)_4$; кристаллический кремневый ангидрид отличается от аморфного по своей энергии: так кристаллический не растворяется в щелочах KHO и $NaHO$, а аморфный растворяется, образуя, так называемое, растворимое или дутьевое стекло. Для получения его сплавляют поташ или соду или лучше смесь их обоих с мелко раздробленным песком. Еще лучше насыщение щелочей кремнеземом совершается при действии растворов щелочей на гидраты кремнезема, легко растворяющиеся в щелочах. Для приготовления растворимого стекла в большом количестве, в особенности часто действуют раствором щелочи в паровом котле на инфузорную землю, употребляемую при приготовлении динамита. В щелочных растворах кремнезема, получаемых этими путями находится различное относительное количество кремнезема и щелочей. Чтобы получить наиболее содержание SiO_2, к такому раствору нужно прибавлять при нагре-

ваніи гидрата кремнезема. Для того же, чтобы получить этот гидрат достаточно взять какой бы то ни было раствор, содержащий кремнезем и щелочь и прибавлять к этому раствору мало по малу кислоты; тогда при некоторой осторожности и густоте раствора вся масса застывает в студень, зависящий от студенистого осадка кремнеземного гидрата, выделяющагося из соли при действии кислоты:

$$Si(ONa)_4 + 4HCl = 4NaCl + Si(OH)_4$$

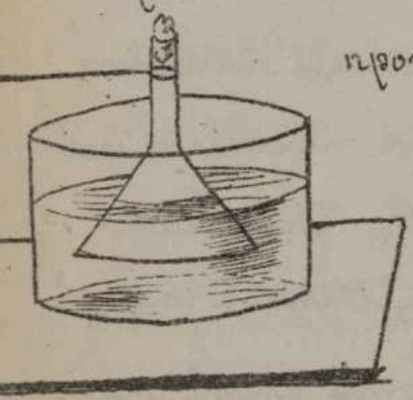
Но это уравнение не выражает действительной реакции во первых по тому что кремнезем в наивысшей мере обладает способностью давать разнообразные соединения с основаниями, и по тому формула $Si(ONa)_4$ не точна, отвлеченна, а во вторых по тому, что кремнезем дает и разнообразные гидраты.

Вследствіе этого и в растворах рядом с $Si(ONa)_4$ содержатся и другія степени соединенія кремнія с основаніями и кромѣ того самый гидрат не получается содержаніемъ воды, соотвѣтствующимъ формулѣ $Si(OH)_4$ а всегда с меньшимъ. Высушенный на воздухѣ $Si(OH)_4$ представляетъ составъ отвѣчающій кислотнымъ солямъ ортокремневой кислоты, т.е. H_2SiO_3 и является въ видѣ тонкаго бѣлаго аморфнаго порошка не растворимаго ни въ водѣ ни въ H_2SO_4. Свѣже осажденный гидратъ немного растворимъ въ водѣ, но легче въ разведенной соляной кислотѣ. Если хотя бы въ разведенную соляную кислоту влить растворимаго стекла, то освобождающаяся кремневая кислота будетъ въ растворѣ и осадка слѣдовательно не получится. Если же свѣже осажденную кремневую кислоту подвергнуть въ теченіи нѣкотораго времени нагрѣванію до 100°, то она теряетъ способность растворяться въ кислотахъ. Этотъ фактъ имѣетъ громадное значеніе въ количественномъ анализѣ. Не смотря на то, что кремневая кислота трудно растворима въ водѣ, ея вод-

ный растворъ можно получить весьма легко при посредствѣ, такъ называемаго **діализа**. Такъ какъ химическія частицы тѣлъ занимаютъ не одинаковые объемы, то они диффундируютъ, т.е проходятъ по истеченіи нѣкотораго времени другъ сквозь другъ съ одинаковой быстротой и легкостью. Къ числу веществъ весьма легко диффундирующихъ въ водныхъ и другихъ растворахъ относятся вещества кристаллическія и съ малымъ вѣсомъ частицы. Кислоты также легко переходятъ черезъ перепонки.

Аморфныя вещества, а въ особенности тѣ, у которыхъ вѣсъ частицы весьма великъ, проходятъ очень трудно или же совсѣмъ не диффундируютъ. Къ этому роду веществъ надо отнести всѣ, такъ называемыя коллоидныя тѣла, т.е неспособныя кристаллизоваться. Студенистыя вещества принадлежатъ къ коллоиднымъ, а потому не проходятъ черезъ перепонки.

Это свойство коллоидовъ и вообще студенистыхъ тѣлъ позволяетъ ихъ отдѣлять въ растворахъ отъ кристаллоидовъ посредствомъ просачиванія черезъ перепонки. Такое раздѣленіе называется діализомъ. Приборъ въ которомъ производится діализъ называется діализаторомъ. Онъ состоитъ изъ коническаго сосуда, имѣющаго видъ воронки, опрокинутой широкимъ отверстіемъ внизъ. Нижнее отверстіе плотно обвязывается либо пузыремъ либо пергаментомъ.



Чтобы получить чистый растворъ кремневой кислоты поступаютъ слѣдующимъ образомъ: въ діализаторъ наливаютъ растворъ кремневой кислоты, содержащій кромѣ свободной HCl еще образовавшійся при раствареніи Na_2SiO_3 — поваренную соль NaCl. Въ силу способности NaCl и HCl проходить черезъ перепонку они будутъ просачиваться черезъ нее до тѣхъ поръ пока концентрація или вѣрнѣе содержаніе NaCl и HCl какъ въ сосудѣ, такъ и въ діализаторѣ - будутъ одинаковое, тогда кремнесложь и жидкость пре-

кращаются, достаточно только смочить въ сосудъ воду, тогда опять въ него перейдетъ часть HCl и NaCl а въ діализаторъ часть воды изъ сосуда. Кремневая же кислота остается въ діализаторъ въ растворѣ. Повторяя процессъ нѣсколько разъ, можно получить въ діализаторъ совершенно чистый растворъ кремневой кислоты въ водѣ, не содержащей ни малѣйшей частицы примѣси NaCl и HCl

Если такой растворъ сгустить, то вся масса застываетъ въ студень. Тоже самое происходитъ только мгновенно съ разведенными растворами, если къ нимъ прибавить немного Na_2CO_3 или даже пропускать CO_2

Кремневая кислота характеризуется способностью кислоты, которыя получаются изъ одной или нѣсколькихъ частицъ воды. Эти кислоты въ свободномъ состояніи или вовсе не получены или недостаточно обслѣдованы. Однако многія изъ нихъ встрѣчаются въ видѣ солей въ силикатахъ.

Углеродъ.

C

12.

Углеродъ если не по распространенности своей, то по роли, которую онъ играетъ въ органическомъ мірѣ, является едва ли не важнѣйшимъ элементомъ. Всѣ животныя существа, а также и многіе предметы животнаго обихода состоятъ главнымъ образомъ изъ его соединеній. Самыя наши жизненныя функціи если и представляютъ не результатъ его реакцій, то по крайней мѣрѣ сопровождаются реакціями соединеній углерода.

XX давать, такъ называемыя поликислоты, т.е такія .....

Подобно бору и кремнію углерод встречается в нескольких модификациях, так для него известны три соединения: аморфное, примером, чего может служить обыкновенный уголь, кристаллическое – алмаз и наконец третье - в отличіе отъ бора, – промежуточное – графитъ, которое, хотя и обладаетъ кристаллическимъ строеніемъ, но отличается отъ алмаза своей непрозрачностью и мягкостью. Различные виды угля употребляющіеся въ практикѣ и находящіеся въ природѣ составляютъ продукты разрушенія углеродныхъ веществъ, растеній и животныхъ. Ни одно органическое вещество не заключаетъ въ себѣ столько кислорода, чтобы его было достаточно для соединенія съ водородомъ, чтобы образовать воду и для того, чтобы съ углеродомъ, находящимся въ этихъ веществахъ образовать углекислый газъ. Такъ напримѣръ большая часть древесины состоитъ изъ такъ называемой клѣтчатки $C_6H_{10}O_5$. Изъ этой формулы уже ясно видно, что кислорода не достаточно для превращенія водорода въ воду, углерода въ углекислый газъ, потому что для C_6 необходимо O_{12} чтобы образовать $6CO_2$. Кромѣ того для H_{10}, чтобы образовать воду надо O_5, слѣдовательно всего для полнаго сожженія C и H необходимо O_{17}, а его заключается только O_5. Это соображеніе относится и до всѣхъ органическихъ веществъ. Органическія вещества при дѣйствіи воздуха могутъ такъ окисляться, что весь углеродъ и водородъ въ нихъ заключающійся превратятся въ углекислый газъ и воду. Такому измѣненію подвергаются остатки растеній и животныхъ, когда медленно гніютъ или тлѣютъ или быстро горятъ при прямомъ доступѣ избытка кислорода и воздуха. Но если доступъ воздуха или правильнаго кислорода ограниченъ, то тогда по вышеприведенному, полнаго превращенія въ H_2O и въ CO_2 быть не можетъ, и если условія въ которыхъ находит-

ся органическое вещество, таковы, что разложение происходить, то должень оставаться уголь потому что это вещество нелетуче. Такое разложение органическихъ веществъ происходитъ, при такъ называемой сухой перегонкѣ. Самый терминъ „перегонка" примѣняется ко всѣмъ тѣмъ случаямъ когда имѣющееся вещество посредствомъ нагрѣванія превращается безъ разложенія въ паръ и затѣмъ вновь сгущается въ холодныхъ частяхъ пріемника. Въ частности „сухой перегонкой" называется такая, при которой вещество, подвергаемое накаливанію безъ доступа или при маломъ доступѣ воздуха разлагается, причемъ при этомъ разложеніи перегоняются пары многихъ летучихъ жидкостей. Этихъ жидкостей готовыхъ обыкновенно не содержится въ накаливаемомъ веществѣ, но они происходятъ вслѣдствіе химическаго превращенія, которое испытываетъ вещество при своемъ разложеніи.

Эти разложенія, по отношенію къ органическимъ веществамъ, слѣдуютъ правилностямъ, извѣстнымъ подъ названіемъ законовъ сухой перегонки:

I Какое бы органическое вещество не подвергалось нагрѣванію оно разлагается, лишь бы нагрѣваніе было доведено до должной степени напряженія, измѣняющейся для каждаго даннаго вещества

II Всѣ органическія вещества даютъ при этомъ три рода продуктовъ разложенія:

1) нѣкоторое количество газовъ.

2) нѣкоторое количество паровъ, сгущающихся въ пріемникѣ въ видѣ жидкости, обыкновенно дегтя и

3) твердое тѣло въ видѣ остатка - уголь.

Сказанное относится ко всѣмъ органическимъ тѣламъ безъ

исключения, а слѣдовательно къ газообразнымъ и парообразнымъ тѣламъ. Такъ, если бы мы стали подвергать сухой перегонкѣ сахаръ или дерево, то получили бы въ остаткѣ въ ретортѣ уголь, въ холодильникѣ, нѣкоторое количество жидкости и наконецъ газы: полученный уголь подвергая вновь перегонкѣ, получимъ опять нѣкоторое количество жидкости и газа, а въ остаткѣ опять дегтя нѣкоторое количество угля. Наконецъ если мы поступимъ также съ газами, то замѣтимъ, что и они подчиняются тѣмъ же законамъ. Дѣйствительно, пропуская газы получаемые при сухой перегонкѣ, черезъ накаленныя фарфоровыя или желѣзныя трубки мы замѣтимъ, какъ и при перегонкѣ твердыхъ и жидкихъ продуктовъ, образованіе угля, дегтя и газа. Если бы мы подвергали сухой перегонкѣ сложныя органическія вещества, то съ продолженіемъ операціи мы замѣтили бы, что сложное органическое вещество распадается и продуктами перегонки являются тѣла все болѣе и болѣе простого состава. Вмѣстѣ съ тѣмъ температура нужная для разложенія, съ упрощеніемъ вещества повышается. Оказывается, что предѣломъ такого разложенія газовъ является болотный газъ CH_4 – метанъ. По составу метанъ есть четырехъ атомный углеродъ въ которомъ всѣ четыре сродства вполнѣ насыщены водородомъ $\begin{matrix} H-C-H \\ H-C-H \end{matrix}$, вмѣстѣ съ тѣмъ метанъ является и наиболѣе стойкимъ изъ всѣхъ органическихъ веществъ, почему долгое время считалось, что простымъ накаливаніемъ его нельзя разложить. Но наконецъ въ послѣднее время оказалось что и метанъ можетъ быть разложенъ, если его прогонять черезъ ярко накаленныя трубки. Итакъ на разобранномъ примѣрѣ можно въ общихъ чертахъ проследить, такъ сказать, судьбу

всѣхъ органическихъ веществъ вообще, т.е можно узнать вочто въ конецъ концовъ превращается всякое органическое вещество.

Углеродъ въ органическихъ веществахъ находится всегда въ количествѣ превышающемъ то, которое тратится на образованіе летучихъ продуктовъ, а потому онъ одинъ и составляетъ остатокъ органическаго вещества. Уголь, который образуется при сухой перегонкѣ получается въ различныхъ видахъ; такъ если при перегонкѣ веществъ плавится, то уголь получается въ видѣ пузыристой сплавленной массы; наоборотъ - вещества неплавящіяся, напр дерева даютъ уголь, вполнѣ сохраняющій форму взятаго первоначальнаго вещества такъ въ древесномъ углѣ можно весьма ясно различать даже строеніе дерева; при сухой же перегонкѣ получается иногда еще одинъ видъ аморфнаго угля - это сажа.

Она имѣетъ примѣненіе какъ черная типографская краска, образуется она при горѣніи газообразныхъ органическихъ веществъ на воздухѣ. Если весь углеродъ при этомъ не способенъ сгорѣть, то весь избытокъ его выдѣляется въ видѣ копоти или сажи

Процессъ образованія угля вслѣдствіе гніенія органическихъ веществъ безъ доступа воздуха легко прослѣдить и въ наши дни безъ доступа воздуха легко прослѣдить и въ наши дни въ такъ называемыхъ торфяныхъ болотахъ; здѣсь различныя растенія изъ года въ годъ каждую весну покрываютъ собой поверхность болота; находясь въ условіяхъ неблагопріятныхъ для своего развитія скоро погибаютъ, уступая мѣсто новымъ побѣгамъ, а сами мало по малу опускаются на дно и подвергаются гніенію.

Торфъ. представляетъ уголь сравнительно недавняго образованія, не потерявшій еще формы отдѣльныхъ перепутанныхъ между собою волоконъ, еще не уплотнившійся и рыхлый. Съ теченіемъ временъ отлагаются все новые пласты образовавшихся растеній, которые давятъ все сильнѣе на нижніе слои, уплотняютъ ихъ, слѣдствіемъ чего является образованіе различныхъ родовъ каменнаго угля, какъ то: бураго угля, собственно каменнаго угля и антрацита. Всѣ эти сорта отличаются древностью образованія и слѣдовательно плотностью, а слѣдовательно и относительнымъ богатствомъ чистаго углерода.

Самый плотный изъ нихъ антрацитъ - онъ представляетъ почти чистый углеродъ. Торфъ наиболѣе бѣденъ углеродомъ. Какъ самый типичный изъ родовъ угля разсмотримъ древесный уголь, хотя они всѣ сходны между собой по своимъ реакціямъ. Древесный уголь есть тѣло аморфное, но сохранившее первоначальное строеніе того дерева, изъ котораго получено. Онъ тяжелѣе воды, но такъ какъ онъ представляетъ тѣло весьма пористое, то и не тонетъ въ водѣ, а плаваетъ. Порисмость древеснаго угля обусловливаетъ способность его поглощать и сгущать на своей поверхности громадное количество газовъ, вслѣдствіе чего онъ и находитъ весьма частыя примѣненія для дезинфекціи; такъ напримѣръ древесный уголь въ количествѣ одного объема способенъ поглощать 150 объемовъ амміака. Кромѣ газовъ уголь способенъ поглощать различныя растворимыя въ водѣ вещества, при чемъ преимущественно тѣла съ большимъ объемомъ частицы; особенно хорошо поглощаетъ онъ изъ растворовъ коллоиды - азотистыя органическія вещества; поглощаются имъ также различныя красящія и пахучія вещества.

Чтобы показать на опытѣ обезцвѣчивающую способность угля, стоитъ только пропустить темно-синій растворъ индиго черезъ колонку угля

как мы замѣтимъ, что выпекающая жидкость будетъ совершенно безцвѣтная.

Уголь древесный, какъ мы сказали, идетъ для дезинфекціи, причемъ онъ поглощаетъ изъ воздуха, а также и изъ водъ различные міазмы, состоящіе какъ извѣстно изъ различныхъ органическихъ загрязненій.

Для этого очищаемый воздухъ или воду проводятъ черезъ слой свѣжепрокаленнаго древеснаго угля, который и задерживаетъ всѣ вредныя примѣси въ нихъ плавающія. Уголь находитъ себѣ обширное примѣненіе въ сахарномъ и винокуренномъ производствахъ. Въ первомъ изъ нихъ онъ употребляется для обезцвѣчиванія сахарнаго сиропа, въ началѣ окрашеннаго въ темножелтый цвѣтъ. Въ этомъ случаѣ употребляется преимущественно древесный уголь, получаемый прокаливаніемъ безъ доступа воздуха костей крови и другихъ органическихъ веществъ; въ древесномъ углѣ пористость развита еще болѣе.

Въ винокуренномъ производствѣ уголь (древесный) употребляется для очищенія спирта отъ сивушнаго масла, получаемаго имъ.

Обыкновенный уголь, получаемый черезъ прокаливаніе органическихъ веществъ, какъ мы уже сказали, бываетъ всегда нечистъ вслѣдствіе содержанія минеральныхъ частей и нѣкоторой доли водорода. Для удаленія водорода употребляютъ прокаливаніе въ струѣ хлора, причемъ водородъ соединяется съ хлоромъ, а уголь остается вполнѣ химически чистымъ. Такой уголь обладаетъ чернымъ цвѣтомъ, не растворимъ ни въ чемъ, не плавится, ни при какой температурѣ, электрическимъ токомъ онъ только раскаляется, а, перегоняется онъ не плавясь.

При низкихъ температурахъ углеродъ есть тѣло весьма индифферентное, но при сильномъ накаливаніи онъ проявляетъ столь большую

жергію, что отнимаетъ кислородъ отъ всѣхъ металловъ, даже отъ калія и натрія изъ ихъ окисловъ - (при слабомъ накаливаніи отношенія совершенно обратны: калій и натрій отнимаютъ кислородъ отъ угля изъ угольнаго ангидрида.

Между аморфнымъ углемъ и кристаллическимъ алмазомъ среднее мѣсто занимаетъ графитъ. Онъ находится въ природѣ въ видѣ блестящихъ залежей.

Искусственно онъ получается въ видѣ кристаллическаго чернаго осадка при раствореніи чугуна въ кислотахъ. Чугунъ есть соединеніе желѣза съ углеродомъ, который входитъ въ него въ видѣ графита, при остываніи расплавленной массы чугуна растворенный въ немъ графитъ выдѣляется въ видѣ шестигранныхъ чешуекъ, нерастворимыхъ въ кислотахъ, которые (чешуйки) при этомъ и отдѣляются. Въ печахъ гдѣ производится выплавка чугуна температура настолько высока, что уголь немного улетучивается и на стѣнкахъ верхней части печи замѣчается иногда отложеніе кристалликовъ графита.

Графитъ находитъ обширное примѣненіе при выдѣлкѣ карандашей.

Кромѣ того графитъ, по причинѣ своей тугоплавкости, въ послѣднее время стали употреблять для приготовленія огнеупорныхъ ~~кирпичей~~ тиглей, употребляемыхъ при высокихъ температурахъ.

Графитъ обладаетъ сѣровато-чернымъ цвѣтомъ; удѣльный вѣсъ его = 2 - 2,5. Онъ весьма легко можетъ кристаллизоваться въ видѣ шестигранныхъ таблицекъ. Природный графитъ всегда смѣшанъ съ посторонними тѣлами; чтобы получить чистый графитъ, порошокъ его смѣшиваютъ съ бертолетовою солью и обливаютъ крѣпкой сѣр-

ной кислотой; после этой обработки его прокаливают и просуши-
вают. При накаливании на воздухе графит сгорает в угольный
ангидрид.

Алмаз есть вполне чистый кристаллический углерод; он находит-
ся в природе в виде отдельных кристаллов правильной систе-
мы с очень большим числом граней, только кристаллы иногда не-
правильны.

Обыкновенно алмаз безцветен и прозрачен, или же окрашен слегка
в желтоватый цвет; иногда же он встречается совершенно непро-
зрачным и черным.

Алмаз есть совершенно чистый плотный углерод удельного веса 3,5
Твердость алмаза выше твердости всех веществ, так что для по-
лировки и отделки алмаза может употребляться только алмаз-
ный порошок и осколки. Алмаз обладает сильным большим пока-
зателем преломления. При самом сильном накаливании и то толь-
ко в порошке, алмаз сгорает в углекислоту, предварительно при
чем он плавится, переходя вероятно в графит.

Все три видоизменения углерода тождественны между собою и
отличаются только физическими качествами; но к некоторым
реактивам они относятся различно. Так, при действии берто-
летовой соли и крепкой азотной кислоты углерод испытывает
различные видоизменения: аморфный уголь сгорит весь; алмаз
при этом не изменяется, графит же переходит в особое угле-
тое вещество, нерастворимое в воде, нерастворимое в щелочах и
извлеченное в химии под названием графитовой кислоты.

Таким образом между тремя видами углерода существует из-

которое различіе. Различаются между собою не химическимъ характеромъ атомовъ, а вѣроятно различнымъ расположеніемъ и количествомъ атомовъ въ частицѣ, а также различнымъ расположеніемъ этихъ послѣднихъ въ тѣлѣ.

Соединенія углерода съ кислородомъ.

Кислородныхъ соединеній для углерода извѣстно два: угольный ангидридъ CO_2 и окисъ углерода CO

Угольный ангидридъ.

CO_2

Угольный ангидридъ образуется всегда при горѣніи, гніеніи и броженіи органическихъ веществъ. Она всегда находится въ воздухѣ, водѣ и почвѣ откуда иногда выдѣляется выходя въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ изъ трещинъ. Пещера напримѣръ: Собачья пещера - гротъ находящійся въ Италіи близъ Неаполя. Гротъ этотъ лежитъ ниже уровня поверхности земли и на его днѣ постоянно скопляется слой угольнаго ангидрида около аршина; человѣкъ можетъ стоять въ этомъ гротѣ, потому что будетъ дышать чистымъ воздухомъ; собаки же и другія мелкія животныя, внесенныя исключительно въ слой углекислоты, задыхаются.

Кромѣ того угольный ангидридъ весьма распространенъ въ природѣ въ видѣ солей нѣкоторыхъ металловъ, напр. кальція, магнія и другихъ, образуетъ нѣкоторыя горныя породы, напримѣръ, мѣлъ, известнякъ, мраморъ, состоящіе изъ кислой углекислой извести:

Добываніе углекислоты основывается на томъ, что это есть слабая кислота, легко вытѣсняющаяся большинствомъ другихъ

кислоть. Для приготовленія углекислоты обыкновенно берутъ мраморъ - вещество весьма плотное состоящее изъ чистой углекислой извести и дѣйствуютъ на него на холоду соляной кислотой. Мраморъ легко растворяется съ сильнымъ шипѣніемъ вслѣдствіе обильнаго выдѣленія пузырковъ CO_2. Соляную кислоту удобнѣе взять потому, что получающійся при реакціи хлористый кальцій легко растворимъ въ водѣ и потому реакція идетъ свободно:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

тогда какъ при употребленіи сѣрной кислоты въ кислотѣ образуется нерастворимый осадокъ сѣрнокислаго кальція - гипса - $CaSO_4$, обволакивающій мраморъ такъ, что реакція можетъ совершенно остановиться.

Можно было бы для этой цѣли взять смѣсь состоящій также изъ углекислой извести, но онъ слишкомъ порошокъ вслѣдствіе чего происходитъ сильное вспѣниваніе всей массы

Угольный ангидридъ есть безцвѣтный газъ безъ запаха и слегка кисловатый на вкусъ. Будучи въ 1½ раза тяжелѣе воздуха. удѣльный вѣсъ его 1,53. CO_2 трудно диффундируетъ, т.е смѣшивается съ нимъ.

Это легко доказать многими опытами, такъ напримѣръ изъ цилиндра, наполненнаго углекислотою, можно осторожно перелить его въ другой наполненный воздухомъ. Если въ первомъ сперва погасло зажженное тѣло, то послѣ переливанія оно будетъ горѣть въ немъ и тухнуть въ томъ цилиндрѣ въ который перелить CO_2. (~~Если цилиндръ пополнѣлъ~~)

CO_2 есть тѣло прочное и вполнѣ насыщенное, поэтому оно не можетъ ни само горѣть ни поддерживать горѣніе. Зажженная

вьюга, если фосфоръ въ немъ потухаютъ.

Лишь нѣкоторые металлы способны горѣть въ CO_2, причемъ они разлагаютъ её, окисляясь на счетъ кислорода, и выдѣляя углеродъ, такъ дѣйствуютъ на нее раскаленный магній и калій.

Такъ какъ дыханіе животнаго есть процессъ медленнаго окисленія, происходящій внутри организма, то понятно, что продуктомъ дыханія является углекислота.

CO_2 самъ по себѣ не ядовитъ, но присутствіе его въ воздухѣ болѣе 0,1% дѣйствуютъ вредно на нашъ организмъ, вредно потому, что примѣсь его въ этой пропорціи чувствительно нарушаетъ нормальный составъ воздуха; по увѣреніямъ нѣкоторыхъ физіологовъ человѣкъ можетъ выдержать воздухъ, содержащій до 20% углекислаго газа.

При сильномъ давленіи или же при охлажденіи CO_2 сгущается въ жидкость кипящую при $-78°$. Такой жидкій CO_2 слѣдуетъ сохранять въ толстыхъ желѣзныхъ сосудахъ съ предохранительными обручами при постепенномъ охлажденіи во избѣжаніе взрыва.

Если дать жидкому CO_2 вытекать струей то вслѣдствіе быстраго испаренія части жидкости температура столь сильно понижается, что остальная жидкость замерзаетъ и получается въ видѣ снѣжныхъ хлопьевъ. Въ этомъ видѣ CO_2 сохраняется въ теченіе долгаго времени на открытомъ воздухѣ, потому что требуетъ для превращенія въ газъ еще больше тепла чѣмъ въ жидкомъ видѣ.

Твердый CO_2 не смотря на свою низкую температуру, можетъ быть безопасно положенъ на кожу, потому что находится въ сферолитальномъ состояніи, т. е постоянно отдѣляетъ газъ, невпуска-

ющій прикосновенія прикосновенія къ кожѣ; но если кусокъ снѣгообразной CO_2 сжать между пальцами, то происходитъ сильное отморажи ваніе сходное съ обжогомъ.

Смѣшивая снѣгообразный CO_2 съ эфиромъ - получаютъ полужидкую массу, могущую служить средствомъ сильнаго искусственнаго охлажденія (-110°). Такая смѣсь можетъ служить для превращенія въ жидкость многихъ газовъ напримѣръ хлора, закиси азота, сѣроводорода и др.

CO_2 отчасти растворимъ въ водѣ въ количествѣ 1,3 об. CO_2 на 1 об. H_2O и 4,3 объема на одинъ объемъ спирта при 0°. Раствореніе слѣдуетъ закону Дальтона. — Въ природѣ находятся нѣкоторые источники водъ насыщенные CO_2 подъ давленіемъ вслѣдствіе чего при выходѣ на поверхность земли такіе источники пѣнятся и шипятъ, освобождая изъ лишній CO_2

Весь пивцій воды при своемъ приготовленіи насыщаютъ углекислотой подъ нѣкоторымъ давленіемъ, вслѣдствіе чего и происходитъ ихъ игристость.

Такъ какъ CO_2 образуетъ соли состава K_2CO_3. Na_2CO_3. Ag_2CO_3 то мы можемъ сказать, что угольная кислота должна была бы быть состава H_2CO_3, т.е должна была бы быть образована угольнымъ ангидрида и воды - $H_2O+CO_2 = H_2CO_3$., но каковый родъ какъ это нѣчто можетъ образовываться, оно разлагается на свои составныя части - воду и углекислоту. Послѣднее пѣнье есть газъ и потому весь кислоты, болѣе растворимыя или менѣе его летучія, способны вытѣснять его изъ солей. Соли соотвѣтствующія углекислотѣ происходятъ очень легко и встрѣчаются повсюду

Эти соли представляют соединения CO_2 съокислами или продукты действія CO_2 на металлическіе или основные гидраты.

Всѣ углекислыя соли кромѣ щелочныхъ нерастворимы въ водѣ. Осо-бенно легко получаются характерныя осадки солей металловъ II-ой груп-пы.: Калія, барія, стронція и магнія. Кислыя углекислыя соли этихъ металловъ болѣе растворимы нежели среднія, чѣмъ они отли-чаются отъ другихъ металловъ. Углекислыя соли щелочныхъ метал-ловъ всѣ растворимы. — Пользуясь этимъ свойствомъ обыкновен-но открываютъ присутствіе углекислоты въ газахъ, напр. въ про-дуктахъ дыханія; для этого выдыхаемый продуктъ проводятъ черезъ растворъ гидрата окиси барія, образующійся помутнѣніе и доказы-ваетъ присутствіе CO_2.

Окисъ углерода.

CO.

Она получается при накаливаніи угля въ струѣ CO_2

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Но для полученія CO существуетъ другой гораздо лучшій способъ, осно-ванный на стремленіе сѣрной кислоты отнимать воду и даже элементы воды отъ всевозможныхъ соединеній, въ которыхъ они только присутствуютъ. Таково напримѣръ дѣйствіе крѣпкой H_2SO_4 на щавелевую кислоту $C_2H_2O_4$ которая при этомъ разлагается:

$$C_2H_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO$$

Процессъ этотъ можно представить такъ: H_2SO_4 поглощаетъ сперва кристаллизаціонную воду щавелевой кислоты, а затѣмъ вслѣдствіе своего большого сродства къ водѣ заставляетъ оба водородные атомы $C_2H_2O_4$ соединиться съ одинмъ атомомъ кислорода и образовать воду, которую уже

сама химически связывает.

Остающийся по выделении двух атомов водорода и одного атома кислорода ангидрид щавелевой кислоты C_2O_3 пока не имеет условий для самостоятельного существования, вследствие чего тотчас же разлагается на CO_2 и окись углерода:

$$C_2O_3 = CO_2 + CO.$$

Для освобождения образовавшейся CO от примеси одновременно с ним получающейся CO_2, - смесь газов пропускают через ряд промывных склянок с крепким раствором едкого кали и U-образных трубок, наполненных пемзой, смоченной также едким щелочью, которая и поглощает CO_2, но не действует на CO.

При быстром токе газов этим путем трудно вполне совершенно CO_2, поэтому окись углерода удобнее получать из муравьиной кислоты CH_2O_2, которая при слабом нагревании с H_2SO_4 разлагается прямо на воду и CO.

При действии H_2SO_4 на муравьиную получается вышеописанная реакция:

$$CH_2O_2 = H_2O + CO.$$

Окись углерода весьма вредно действует на организм: малое содержание ея в воздухе убивает животных. Это весьма важно для объяснения причины угара: если уголья в печи не совсем прогорели и печь была закрыта, то вследствие недостаточного притока воздуха в ней образуется CO. Характерный угарный запах зависит от примеси других газов, образующихся из непрогоревших частиц угля, между тем, как чистая окись углерода запаха не имеет.

Проникая через дыхательные пути в кровь, CO образует с хлоробиковой соединение, подобное тому, которое он, хлоробин, образует с кислородом. Впрочем причина угара еще не вполне достоверна. Должно заметить что при неполном сгорании углей образуется кромѣ CO_2 и CO еще и другія вещества изъ которыхъ нѣкоторыя дѣйствуютъ также ядовито на организмъ. Сюда относятся синильная кислота CNH, ацетиленъ C_2H_2 и др.

Сѣрнистый углеродъ

CS_2.

Съ сѣрою углеродъ даетъ соединеніе, вполнѣ аналогичное и соотвѣтствующее высшему его кислородному соединенію CO_2 - именно сѣрнистый углеродъ CS_2

Это соединеніе образуется всегда прямымъ путемъ при дѣйствіи паровъ сѣры съ раскаленнымъ углемъ.

CS_2 имѣетъ довольно обширное примѣненіе въ техникѣ и потому готовится въ довольно большомъ количествѣ слѣдующимъ путемъ. Глиняная реторта имѣющая видъ бутылки, вмазывается въ печь, способную давать высокую температуру.

Въ горло этой реторты вмазываютъ двѣ трубки: одну отводную, другую - широкую фарфоровую, доходящую до самаго дна. Въ реторту плотно набиваютъ уголь, который и накаливаютъ весьма сильно. Въ фарфоровую трубку бросаютъ куски сѣры, которые, падая на дно раскисляются и обращаются въ пары.

Пары эти реагируютъ съ раскаленнымъ углемъ и даютъ сѣрнистый углеродъ, который и улетучивается. Пары эти проходятъ сперва черезъ маленькій пріемникъ, обыкновенно охлаждаемый

но для улавливания паров свободной серы, не успевшихъ соединиться съ углемъ, затѣмъ въ охлажденномъ пріемникѣ собирается сѣрнистый углеродъ. Первый продуктъ обыкновенно нечистъ и смѣшенъ отчасти съ сѣроводородомъ, а главнымъ образомъ съ сѣрою. Чтобы очистить его, взбалтываютъ и отстаиваютъ его долгое время съ водною известью, которая не растворяетъ сѣрнистаго углерода въ слабой водкомъ своемъ растворѣ. Обыкновенно взбалтываютъ его съ известковымъ молокомъ, затѣмъ осушаютъ съ хлористымъ кальціемъ, отдѣливъ отъ водной жидкости, съ которой сѣрнистый углеродъ не смѣшивается; послѣ того его вторично перегоняютъ при небольшомъ нагрѣваніи и такимъ онъ поступаетъ въ продажу.

Чтобы еще болѣе очистить сѣрнистый кальцій отъ избытка сѣры его долгое время отстаиваютъ съ металлической или желѣзной ртутью; совершенно же удалить сѣру невозможно.

Въ болѣе или менѣе чистомъ видѣ сѣрнистый углеродъ есть безцвѣтная жидкость съ характернымъ запахомъ, который у нечистаго сѣрнистаго углерода весьма отвратителенъ, чистый же имѣетъ довольно пріятный эфирный запахъ.

Онъ совершенно не растворимъ въ водѣ, тяжелѣе ея уд. вѣсъ - 1,3 и при вливаніи падаетъ на дно въ видѣ цѣльной большой капли.

Кипитъ при 47°. При долгомъ дѣйствіи солнечнаго свѣта окрашивается въ желтоватый цвѣтъ, что происходитъ вслѣдствіе разложенія сѣрнистаго углерода на сѣру и C_5 - тѣло твердое, краснаго цвѣта удѣльнаго вѣса 1,3. На воздухѣ горитъ голубоватымъ пламенемъ, образуя SO_2 и CO_2. Замѣчательно легко весьма мѣняются его пары; достаточно прикосновенія слабонагрѣтою стеклянною палочкою, чтобы зажечь

ись.

Сѣрнистый углеродъ довольно вреденъ для животныхъ и потому слѣдуетъ остерегаться вдыхать его пары.

Одно изъ цѣнныхъ замѣчательныхъ свойствъ сѣрнистаго углерода - это способность легко растворять многія вещества, нерастворимыя въ другихъ притокахъ, напримѣръ - фосфоръ, сѣру, каучукъ, смолы и др.

На чемъ основано главнымъ образомъ примѣненіе его въ технике. Сѣрнистый углеродъ часто служитъ для извлеченія разныхъ веществъ находящихся въ пищу, напр. жиры и пр.; которыя простымъ отжиманіемъ сѣмянъ немогутъ быть извлечены вполнѣ.

Кромѣ того сѣрнистый углеродъ употребляется для вулканизированія каучука. Чистый каучукъ представляетъ серую тягучую массу, которая размягчается и прилипаетъ отъ самаго небольшаго нагрѣванія и вслѣдствіе этого непригоденъ на практикѣ во многихъ случаяхъ. Чтобы сдѣлать ее пригодною ее пропитываютъ сѣрою. и въ такомъ состояніи образуется весьма извѣстный плотный сѣрый каучукъ.

Сѣрнистый углеродъ употребляется также для приготовленія мастики для склейки каучуковыхъ вещей.

На ядовитости паровъ сѣрнистаго углерода основано другое его примѣненіе: на югѣ Россіи отъ идетъ на истребленіе суслика; въ норы ихъ предварительно забивавъ всѣ выходы, наливаютъ самое незначительное количество - сѣроуглерода, пары его на столько ядовиты, чтобы убить находящихся тамъ сусликовъ.

Сѣроуглеродъ можно разсматривать, какъ ангидридъ сѣро-

угольной кислоты H_2CS_3 так как, будучи нерастворим в воде, он легко растворяется в водном растворе сернистых щелочей, образуя соли, аналогичные соли угольной кислоты

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3.$$

Эта же соль образуется при растворении сероуглерода в крепких водных щелочах, только в последнем случае смеси она с углекислой известью.

$$6KHO + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

Соединения углерода с азотом.

Среди многочисленных азотистых соединений существует целый ряд таких, в которых входит группа CN. В виду характерности свойств этой группы, сходных отчасти со свойствами галлоидов ее признают за особый элемент, называемый цианом или синерод, подобно одноатомной группе аммония, считаемой также за самостоятельный элемент.

Как случилось нам уже видеть ранее, во всех соединениях есть особый радикал, особая группа переходящая без изменения в производные этого соединения. Так например серная кислота имеет радикалом группу SO_2 - сил ор группы $SO_2{-}^{OH}_{OH}$; $SO_2{-}^{Cl}_{Cl}$ азотная - NO_2, азотил NO_2 - HO и др.

Циан хотя подобен отчасти таким радикалам, тем не менее во многом он от них, отличается и скорее очень близко подходит по свойствам к галлоидам. Представляя собой соединение одного атома углерода с одним атомом азота, синерод играет роль одноатомного элемента, соединения которого многочисленны и весьма разнообразны. Особенно мно-

гочисленны и весьма разнообразны. Особенно характерно для синерода то, что въ свободномъ состояніи частица CN существовать не можетъ, а тотчасъ же по выдѣленіи она удвоивается, т.е принимаетъ видъ $(CN)_2$ или C_2N_2, подобно атомамъ элементовъ, которые въ свободномъ состояніи существуютъ только въ видѣ частицы, содержащей два атома. Синерод даетъ соединенія съ водородомъ, съ галлоидами и пр. причемъ съ послѣдними соединяется непосредственно

$$(CN)_2 + Cl_2 = 2CNCl.$$

Такъже синеродъ способенъ прямо реагировать съ нѣкоторыми металлами, напримѣръ калій при нагрѣваніи горитъ въ синеродѣ; давая синеродистый калій KCN.

Въ виду такихъ элементарныхъ свойствъ синерода ему предложенъ особый знакъ - Cy (ціанъ).

Азотъ съ углеродомъ прямо не соединяется ни при какомъ накаливаніи; но соединеніе можетъ произойти если накаливаніе происходитъ въ присутствіи щелочи которая представляетъ возможность образующемуся ціану соединиться съ ней. Такимъ образомъ если уголь смѣшать со щелочью и накаливать въ струѣ азота, то продуктомъ реакціи получится синеродистый калій - KCy

Еще легче происходитъ реакція, если азотъ взять не газообразный а въ видѣ органическихъ азотистыхъ соединеній. Такимъ образомъ и поступаютъ на практикѣ для полученія синеродистыхъ соединеній, которыя имѣютъ обширныя примѣненія какъ въ лабораторіяхъ, такъ и въ техникѣ. Именно берутъ органическія азо-

тистыя вещества, преимущественно животнаго происхожденія, напримѣръ рога, шерсть, обрѣзки кожи и т.п. смѣшиваютъ съ поташемъ и подвергаютъ сильному накаливанію. Органическія вещества даютъ какъ азотъ, такъ и уголь, которые соединяясь съ каліемъ и между собою даютъ синеродистый калій. По окончаніи реакціи черную углистую массу выщелачиваютъ водою причемъ въ растворъ кромѣ ціанистаго калія переходитъ и избытокъ поташа. Такой нечистый ціанистый калій и поступаетъ въ продажу. На практикѣ готовится не ціанистый калій а желтая кровяная соль. $4.KCy.FeCy_2$

Для полученія свободнаго Cy пользуются тѣмъ, что нѣкоторые, такъ называемые благородные, металлы при нагрѣваніи ихъ синеродистыхъ соединеній легко выдѣляются въ свободномъ состояніи, освобождая ціанъ. Къ такимъ металламъ относятся платина, серебро и отчасти ртуть.

Обыкновенно для этого употребляется синеродистая ртуть $Hg(Cy)_2$ аналогъ хлорной ртути - бѣлое кристаллическое вещество, которое при накаливаніи легко распадается на ртуть и синеродъ - газъ, который и является въ состояніи частицы. Cy_2

Синеродъ или ціанъ есть безцвѣтный пахучій и ядовитый газъ, легко сжижающійся при охлажденіи въ безцвѣтную жидкость, нерастворимую въ водѣ, удѣльнаго вѣса 0,8ъ. Кипитъ около 20°

Ціанъ зажженный на воздухѣ горитъ краснова тымъ пламенемъ.

Кромѣ газообразнаго Cy извѣстно другое его ~~соединеніе~~ видоизмѣненіе. Если при добываніи синеродъ реакцію довести до конца, то въ ретортѣ останется бурое порошкообразное вещество, называемое параціаномъ. Это есть тоже синеродъ, только въ уплотненномъ состояніи. Его частица равна $(CN)_3$ или Cy_3N_3. При продолжительномъ нагрѣваніи параціанъ переходитъ въ обыкновенный синеродъ.

Соединенія синерода.

Какъ самая группа ціана сходна съ галоидами, такъ и соединенія его сходны въ сильной степени съ галоидами. Съ водородомъ Cy даетъ синеродистоводородную или синильную кислоту. HCN. Эта кислота получается совершенно подобно галоидоводородамъ т.е изъ синеродистыхъ металловъ при дѣйствіи сѣрной кислоты

$$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl$$

$$2KCy + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCy.$$

Но на практикѣ этотъ способъ неудобенъ, такъ какъ синильная кислота есть слабая кислота. При употребленіи самаго слабаго раствора H_2SO_4 реакція бываетъ опасно бурная, сразу выдѣляется масса синильной кислоты, которая не можетъ быть вся уловлена, что, по причинѣ ея ядовитости весьма опасно. Вслѣдствіе этого употребляютъ не KCy, а желтую кровяную соль FeK_4Cy_6.

При дѣйствіи H_2SO_4 она разлагается, выдѣляя правильную струю HCy которую можно регулировать подогрѣваніемъ.

Въ виду сильной ядовитости не готовятъ прямо HCy безводную а сперва ея водный растворъ, причемъ принимаютъ особыя предосторожности.

Реторта въ которой находится смѣсь желтой кровяной соли и H_2SO_4 имѣетъ особое расположеніе: она соединяется съ пріемникомъ 2 герметически, хорошо охлаждаемымъ. Весь приборъ расположенъ подъ тягой. Выдѣляющаяся при подогрѣваніи синильная кислота смѣшана съ парами водяными; пары эти сгущаются еще въ холодныхъ ретортѣ и стекаютъ назадъ обратно. Синильная кислота, какъ болѣе легучее вещество идетъ дальше, охлаждается на пути и сгущается въ пріемникѣ.

При этомъ получается всегда водная кислота, такъ какъ часть ея

ровъ воды все-таки переходитъ въ пріемникъ. Въ такую кислоту вносятъ осторожно хлористый кальцій, поглощающій воду.

Такъ какъ HCy будучи растворима въ водѣ совершенно нерастворима въ водномъ растворѣ хлористаго кальція, то она всплываетъ на верхъ отдѣлившимися слоями; тогда её сливаютъ и осторожно перегоняютъ, при слабомъ нагрѣваніи жидкости и сильномъ охлажденіи пріемника. Все это должно производиться подъ тягой и съ чрезвычайной осторожностью, изъ причины сильной ядовитости HCy.

HCy есть безцвѣтная летучая жидкость, обладающая весьма характернымъ запахомъ горькаго миндаля. Точка кипѣнія ея 26-27°. Уд вѣсъ ея = 0,7. Сохраняется долго не можетъ, такъ какъ весьма непрочна и разлагается даже при совершенно устраненномъ доступѣ воздуха. Водная HCy разлагается съ выдѣленіемъ амміака и муравьиной кислоты, которые при этомъ соединяются въ муравьиноамміачную соль.

$$HCN + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3.$$

$$CH_2O_2 + NH_3 = CHO_2(NH_4)$$

При разложеніи безводной HCy происходятъ разнообразныя и плохо изслѣдованныя реакціи, но во всякомъ случаѣ замѣчается выдѣленіе газовъ.

HCy есть одинъ изъ сильнѣйшихъ ядовъ: одна капля, помѣщенная на языкъ собаки моментально убиваетъ её. Дѣйствіе ея заключается въ томъ, что она производитъ параличъ мозга и всей нервной системы.

Въ виду этого она находитъ примѣненіе въ медицинѣ, причемъ ее въ небольшой дозѣ даютъ для успокоенія нервовъ. Самымъ обычнымъ внѣшнимъ домашнимъ средствомъ служатъ лавровишневыя капли содержащія небольш-

чное количество HCy.

HCy образуется при раздроблении зерен некоторых миндалевых растений: миндаля, вишни и пр. п. Въ зернахъ этихъ плодовъ собственно нѣтъ HCy готовой, а только два вещества - амигдалинъ - вещество весьма сложнаго состава, и другое - эмульзинъ - вещество, обладающее свойствомъ фермента (бродильнаго вещества). Дѣйствіе эмульзина на амигдалинъ похоже на дѣйствіе солода на крахмалъ: онъ вызываетъ броженіе. При этомъ амигдалинъ присоединяетъ къ себѣ воду въ количествѣ двухъ частицъ и распадается на три вещества 1) синильную кислоту HCy. 2) глюкозу или сахаръ $C_6H_{12}O_6$ и бензойный альдегидъ или масло горькихъ миндалей C_7H_6O. Амигдалинъ и эмульзинъ находятся въ различныхъ несообщающихся между собою ячейкахъ, а потому и не могутъ реагировать между собою. При раздробленіи же и соприкосновеніи съ водою, въ которой растворяются оба, они реагируютъ тотчасъ же.

Такъ какъ HCy есть весьма сильный ядъ, также какъ и ея растворимыя соли, то весьма важно имѣть средства для открытія ея въ случаѣ отравленія. По причинѣ ея легкой разлагаемости только въ первое время по смерти можно открыть ея присутствіе; уже на третій день обыкновенно она разрушается совершенно.

Первымъ средствомъ-признакомъ служитъ ея характерный запахъ; но это весьма шаткій признакъ.

Гораздо болѣе ясное указаніе на ея присутствіе даетъ реакція цѣанистыхъ солей ея съ солями желѣза. Эта реакція основана на образованіи двойной соли K_4FeCy_6 желтаго цѣанистаго калія

Синеродъ съ желѣзомъ образуетъ два соединенія. одно $FeCy_2$, соотвѣтствующее закиси желѣза FeO, другое Fe_2Cy_6, соотвѣтствующее окиси желѣза Fe_2O_3.

Эти два соединенія способны растворяться въ синильной кислотѣ съ

образованием соединений состава:

$4\,KCy\,Fe_2Cy_2$ закисное соединение и

$6\,KCy\,Fe_2Cy_6$ окисное соединение.

Первое из них носит название желтой соли и есть желтосинеродистый калий, а второе - красная соль, или желтосинеродистый калий.

При действии на желтую соль кровяную, солями окиси железа выпадает весьма обильный синий осадок, так называемой берлинской лазури, представляющей собою железную соль железистосинеродистоводородной кислоты.

На практике при исследовании внутренностей их обливают едкими кали при кипячении, причем вся бывшая там синильная кислота перейдет в цианистый калий. Этот раствор упаривают и обрабатывают раствором соли железа содержащей закись и окись вместе. Обыкновенно берут железный купорос $FeSO_4$. Затем на всю жидкость действуют соляной кислотой; появление синей окраски укажет на присутствие HCy.

Синеродь подобно галоидам имеет кислородные соединения, именно: синеродную или циановую кислоту $CyHO$, соответствующую хлорноватистой кислоте.

Соль ея калийная легко получается, если прокаливать синеродистый калий CyK с веществами заключающими избыток кислорода. При чем CyK переходит в $KCyO$. Основано это получение на томъ, что CyK легко окисляется. Этою его способностью между прочим часто пользуются в лабораториях для реакции раскисления многих веществ.

Для приготовления $KCyO$ берут желтую кровяную соль. Она при накаливании разлагается, образуя KCy и окиси железа. Это соль

смѣшиваютъ съ поташемъ и сурикомъ Pb_3O_4 который весьма богатъ кислородомъ и накаливаютъ. Поташъ же долженъ быть въ избыткѣ. Смѣсь плавится, ціанистый калій отнимаетъ кислородъ отъ сурика и переходитъ въ $KCyO$, а желѣзо выдѣляется въ видѣ окиси. Продукты плавленія имѣемъ окиси свинца и желѣза нерастворимыя въ водѣ и растворимый только $KCyO$, который легко выщелачиваемъ водой. Свободная синеродная кислота не можетъ быть получена изъ него при дѣйствіи сѣрной кислотой на ея соли, хотя она и летуча.

При дѣйствіи сѣрной кислоты при нагрѣваніи на $KCyO$ выдѣляется CO_2 какъ будто бы мы имѣли дѣло съ угольной кислой солью. Причина заключается въ томъ, что $HCyO$ въ моментъ выдѣленія тотчасъ же разлагается реагируя съ водою и образуя CO_2 и NH_3.

Поэтому для приготовленія свободной $HCyO$ избираютъ другой путь, именно, для этого употребляютъ ея полимерное соединеніе такъ называемую ціанцировую кислоту $Cy_3H_3O_3$ или $(CyHO)_3$.

$Cy_3H_3O_3$ готовится изъ мочевины. при нагрѣваніи она распадается на три частицы $CyHO$.

Свободная $CyHO$ есть жидкость съ острымъ запахомъ весьма непрочна, съ водою легко реагируетъ, при сгораніи снова переходитъ въ $Cy_3H_3O_3$ Соли же ея имѣютъ совершенно обратный характеръ и гораздо прочнѣе солей CyH.

Изъ ея солей наиболѣе замѣчательна амміачная соль $CyO(NH_4)$ Получается она въ чистомъ видѣ насыщеніемъ $CyHO$ амміакомъ. Это есть растворимое кристаллическое тѣло. Если эту соль нагрѣть то въ ней происходитъ простое перемѣщеніе атомовъ, результатомъ котораго является новое тѣло, представляющее собою одинъ изъ продуктовъ вырабатываемыхъ нашимъ организмомъ именно мочевина CON_2H_4O. которая находится въ мочѣ человѣка и животныхъ.

Реакція эта впервые произведена Вёлеромъ въ 1820 г. и имѣла весь

на вопрос последствия, так как это было первое вещество вырабатываемое организмом животных, которое было получено искусственно. До этих пор полагали, что органические вещества могут образоваться лишь только в организмах под влиянием таинственной жизненной силы.

С этого пора синтез органических соединений значительно увеличился и в настоящее время почти все они могут быть получены искусственно в лабораториях. Мочевина есть так называемый карбамид или амид угольной кислоты.

Амидами называются такие кислотные производные, в которых водород оставшийся замещен аминовым остатком или амидом NH_2. Угольная кислота может иметь 2 амида: $CO{-}^{HO}_{NH_2}$ и $CO{-}^{NH_2}_{NH_2}$

Мочевина именно представляет второй полный амид. Структурная ея формула $CO{-}^{NH_2}_{NH_2}$. Перемещение амидов в цианововаминовой соли выражается таким образом: $Cy(NH_4)O = CO(NH_2)_2$

Мочевина есть кристаллическое бывое тело растворимое в воде и спирте. Довольно легкоплавкое. При нагревании или еще лучше при пропускании хлора через разведенную мочевину, она переходит в цианурную кислоту выделяя NH_3

$$3CO(NH_2)_2 = Cy_3H_3O_3 + 3NH_3.$$

$Cy_3H_3O_3$ получается именно этим путем, это есть кристаллическое тело, растворимое в воде.

В виду большой аналогии между кислородом и серою, Cy имеет сернистые производные, подобные его кислородным соединениям. Именно для него извъестны сильно цианововая или роданововая кислота $CyHS$, аналогичная $CyHO$. Соли этой кислоты получаются подобно циановым солям.: накаливают желтую кровяную соль с серою и поташем.; при этом получается KCy который соединяясь с серой образуют родановый калий CyK

Этимъ способомъ приготовляютъ это соединеніе, что окончаніи реакціи сплавленная масса содержитъ роданистый калій, избытокъ сѣры, поташъ и окисъ желѣза. Для выдѣленія CyK_3. изъ смѣси, массу обрабатываютъ спиртомъ, который хорошо растворяетъ $KCyS$; другія же вещества нерастворимы. Изъ спиртового раствора $KCyS$ выкристаллизовывается.

$KCyS$. представляетъ безцвѣтные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые въ водѣ. и расплывающіеся на воздухѣ. $KCyS$. употребляется въ практикѣ, какъ самый чувствительный реактивъ на соли окиси желѣза. При прилитіи его къ раствору содержащему соль закиси желѣза жидкость окрашивается въ чистой красный цвѣтъ., оставаясь при томъ прозрачною. Реактивъ этотъ на столько чувствителенъ, что съ помощью его можно открыть малѣйшіе слѣды желѣза.

Свободная родановая кислота можетъ быть получена если нерастворимую родановую соль ртути или серебра разболтать въ водѣ и черезъ жидкость пропускать

Изъ солей родановой кислоты отмѣтимъ еще названную сейчасъ родановую соль окиси ртути, которая получается смѣшеніемъ роданистаго калія и азотнокислой окиси ртути въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка. Будучи собранъ на фильтрѣ и высушенъ обладаетъ способностью горѣть, причемъ закрученный кусокъ увеличивается въ объемѣ въ немного сотенное число разъ, образуя длинную извивающуюся ленту, что дало поводъ назвать это соединеніе фараоновою змѣею.

Конецъ.

И. Т. У.

Неорганическая Химія

часть II-ая

„Металлы"

Лекціи проф. А. А. Колли

1895/6 ак. годъ.

Москва

Изданіе разрѣшаю: А. Кисель

Періодическая система элементовъ.

Въ курсѣ при обзорѣ каждой отдѣльной группы мы постоянно указывали, что свойства элементовъ находятся въ прямой зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса. Эта зависимость наблюдается не только въ предѣлахъ отдѣльныхъ группъ, но и при совмѣстномъ разсмотрѣніи всѣхъ элементовъ. Расположимъ, начиная съ водорода нѣсколько элементовъ въ рядъ въ возрастающемъ порядкѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ: первый элементъ H=1, мы отдѣлимъ, а начнемъ съ слѣдующаго за нимъ лития: Li = 7. Be = 9, B = 11. C = 12. N = 14, O = 16. Fl = 19. Na = 23. Mg = 24. Al = 27. Si = 28. P = 31. S = 32. Cl = 35,5. K = 39. Ca = 40. и т.д. Разсматривая этотъ рядъ, мы замѣчаемъ, что сходный съ Li элементъ Na. находится отъ него черезъ 6 элементовъ; на такомъ же разстояніи стоитъ Be отъ его аналога Mg; B отъ Al; N отъ P. и т.д. и вообще черезъ каждые 6 элементовъ свойства ихъ повторяются всякій элементъ аналогиченъ по свойствамъ другому, стоящему седьмымъ отъ него; поэтому каждые 7 элементовъ составляютъ между собой періодъ, заключающій въ себѣ элементы, свойства которыхъ различаются между собою, но представляютъ полную аналогію свойствамъ элементовъ другого періода, стоящихъ на соотвѣтственныхъ мѣстахъ. Такъ у насъ изъ выписанныхъ элементовъ 14 сначала образуютъ два періода 1- отъ Li – Fl. и 2) отъ Na до Cl включительно. Въ этихъ двухъ періодахъ законность видна, но если мы поставимъ періоды изъ остальныхъ элементовъ, то также найдемъ ее въ нихъ. Такая связь между свойствами элементовъ и ихъ атомными вѣсами была указана впервые въ 1869 году нашимъ соотечественникомъ, профессоромъ С.Петербургскаго Университета Д.И. Менделѣевымъ въ формѣ слѣдующаго закона: свойства элементовъ, а также свой-

ства и формы ихъ соединеній находятся въ періодической зависимости отъ величинъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ или выражаясь алгебраически, представляютъ ихъ **періодическую функцію**. На основаніи этого закона Менделѣевъ составилъ таблицу (смотри ниже), въ которой расположилъ всѣ элементы по періодамъ и назвалъ её **періодической системой элементовъ**. Онъ предложилъ эту систему, какъ естественную классификацію элементовъ въ систематическомъ порядкѣ, которое основано не на сходствѣ и различіи какихъ нибудь произвольныхъ, можетъ быть, случайныхъ признаковъ, а на томъ, что составляетъ индивидуальную особенность каждаго элемента, его главное и точно измѣримое свойство, - на величинѣ атомныхъ вѣсовъ. Для того, чтобы провѣрить это положеніе Менделѣева, обратимся къ самой періодической системѣ. Но прежде чѣмъ перейти къ полному разсмотрѣнію свойствъ, необходимо установить нѣкоторый критерій для распознанія сходства. Такое вспомогательное средство представляетъ **изоморфизмъ**. Изоморфизмомъ же называется способность тѣлъ, частицы которыхъ составлены изъ одинаковаго числа атомовъ, одинаково-расположенныхъ, кристаллизоваться въ тождественныхъ или сродныхъ формахъ. Кристаллизація же свойственна всякому элементу, причемъ тѣ формы, которыя образуются при этомъ процессѣ, бываютъ крайне разнообразны, образуя однако 5 типичныхъ формъ. Примѣромъ изоморфизма можно привести хлористыя соединенія натрія и калія, которыя кристаллизуются въ формахъ правильной системы, характеризующейся тремя равными и взаимно-перпендикулярными осями. Эти двѣ соли выкристаллизовываются изъ растворовъ въ кубахъ, но такимъ образомъ, что каждый кристаллъ заключаетъ только

или KCl или $NaCl$, но никакъ не обѣ соли вмѣстѣ; такое явленіе называется неполнымъ изоморфизмомъ.

Полный же изоморфизмъ характеризуется тѣмъ, что каждый кристаллъ будетъ заключать въ себѣ обѣ кристаллизуемыя соли, при чемъ количество одной относительно другой можетъ быть крайне разнообразно.

Примѣръ такого явленія можно привести двойныя соли, между прочимъ, квасцы. Обыкновенные, аллюминіевые, квасцы въ составѣ своемъ выражаются формулой:

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O.$$

На подобномъ соединеніи можно ясно показать сходство природы элементовъ; именно, оказывается, что можно получить одинаковыя кристаллическія формы квасцовъ, если замѣстить K его аналогами, Li, Na или также радикальной группой NH_4, аммоніемъ, играющимъ роль основанія; на мѣсто же S можно поставить Se. Se или Cr, а аллюминій замѣщается другими сходными съ нимъ элементами; и во всѣхъ этихъ случаяхъ кристаллы будутъ имѣть одну и ту же форму. Если же мы станемъ замѣнять какой-нибудь изъ этихъ элементовъ другимъ, ему несходнымъ, то окажется, что это при условіи сохраненія той же кристаллической формы невозможно. Такимъ образомъ изоморфизмъ является измѣрительнымъ, а слѣдовательно и опредѣленнымъ распознавателемъ сходства соединеній.

Переходя теперь къ выясненію періодичности свойствъ, условимся называть горизонтальныя строки таблицы рядами, а вертикальныя группами. Разсматривая зависимость кислородныхъ соединеній, мы замѣчаемъ, что всѣ члены каждой группы даютъ одинъ и тотъ же окисель, вполнѣ характеризующій эту группу. Переходя же отъ одной группы къ другой, мы обнаруживаемъ увеличеніе числа атомовъ

кислорода на единицу; так первая группа образует окислы состава R_2O, вторая - состава R_2O_2 или RO, третья R_2O_3, четвертая R_2O_4 или RO_2, пятая R_2O_5, шестая R_2O_6 или RO_3 и седьмая R_2O_7. т.е первая группа в высших кислородных соединениях отличается от типа предыдущей группы на атом кислорода. Чтобы привести примеры обратимся к последним четырем группам, большинство членов которых уже изучены нами; так углерод образует соединение CO_2, фосфор P_2O_5, член шестой группы серы дает соединение SO_3, и наконец галоидная группа дает окислы типа R_2O_7, хотя и мало постоянные; например соединение иода с кислородом, ангидрид иодной кислоты имеет состав I_2O_7. Таким образом законность кислородных соединений легко обнаруживается при рассмотрении состава высших окислов: она заключается в том, что с возвышением атомного веса увеличивается способность элементов присоединять большее количество кислорода.

Относительно же водородных соединений мы замечаем обратное. Первые три группы почти не соединяются с водородом, и, если и есть соединения, то они, во первых крайне не постоянны, во вторых представляют как бы сплав элемента с водородом. Начиная же с четвертой группы мы уже обнаруживаем прочные соединения причем четвертая группа дает соединение типа RH_4 пятая - RH_3, шестая - RH_2, седьмая RH. Так мы знаем что углерод образует с водородом газ CH_4, - метан, член пятой группы азот дает соединение NH_3 - аммиак, кислород образует H_2O, а хлор - HCl. Из этих примеров можно вывести заключение, что способность элементов соединяться с во-

бородомъ уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса.

Если теперь разсматривать элементы относительно ихъ металлическихъ свойствъ, то оказывается, что въ группѣ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса увеличивается металличность элементовъ. Такъ въ первой группѣ литій есть металлъ. Натрій уже болѣе энергичное основаніе, калій еще болѣе, рубидій энергичнѣе калія, а самое энергичное основаніе есть цезій. Во второй группѣ самымъ энергичнымъ металломъ является барій; въ третьей боръ по свойствамъ считается и металломъ и металлоидомъ, а алюминій является уже металломъ. Особенный интересъ представляютъ остальныя группы преимущественно металлоиднаго характера. И здѣсь все-таки съ увеличеніемъ атомнаго вѣса увеличивается металличность. Такъ въ четвертой группѣ углеродъ-металлоидъ, силицій обладаетъ отчасти и тѣми и другими свойствами, а свинецъ уже металлъ. Въ пятой группѣ азотъ и фосфоръ металлоиды, мышьякъ уже имѣетъ слабо-выраженныя металлическія свойства (его блескъ); сурьма и металлъ и металлоидъ, а висмутъ уже можно причислить къ металламъ. Такое же явленіе наблюдается и въ шестой и въ седьмой группахъ; при чемъ въ послѣдней оно выражается еще довольно ясно; именно послѣдній членъ этой группы іодъ обладаетъ металлическимъ блескомъ.

Если же разсматривать свойства металличности въ рядъ, то замѣчается что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса уменьшаются металлическіе признаки. Напримѣръ: литій-металлъ, берилій тоже металлъ, боръ и металлъ и металлоидъ; углеродъ и за-

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				RH_4	RH_3	RH_2	RH	
Ряды 1	H=1							
2	Li=7	Be=9	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	Sc=44	Ti=50	V=51	Cr=52,4	Mn=54,8	Fe=55,9; Co=58,6. Ni=58,6
5	Cu=63	Zn 64,9	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79.	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	Y=89,6	Zr=90,4	Nb=93,7	Mo=96		Ru=101,4; Rh=103. Pd=106.
7	Ag=107,7	Cd=111,7	In=113,4	Sn=117	Sb=120	Te=126	J=126,5.	
8	Cs=132	Ba=137	La=138,5	Ce=141,2				
9								
10			Yb=172,6		Ta=182	W=183,6		Os=191,1. Ir=192,5. Pt=194
11	Au=197	Hg=200	Tl=203,6	Pb=206	Bi=208			
12				Th=232		Ur=240		
	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	

тными всѣ остальные: азотъ, кислородъ, фторъ, уже металлоиды. Изъ этихъ же положеній вытекаетъ, что въ послѣднихъ четырехъ группахъ съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса увеличивается металлоидный характеръ элементовъ.

Кислородныя и водородныя соединенія указываютъ намъ нѣкоторую закономѣрность въ распредѣленіи между элементами эквивалентности; но такая эквивалентность узнается по водород-

родным соединениям, то мы и разсмотрим такія соединенія.; но въ виду того, что первыя три группы съ ними не соединяются, то для опредѣленія эквивалентности элемента разсматриваютъ его галоидныя соли. Изъ опытовъ произведенныхъ въ этомъ направленіи выведено, что элементы I и VII группы одноэквивалентны, II и VI - двух-, III и V-трех- а IV - четырехъ- эквивалентны. Періодическій законъ оказался вполнѣ примѣнимъ и для физическихъ свойствъ тѣла: температуры кипѣнія и плавленія, удѣльные вѣса, магнитныя явленія, электропроводности и другія числовыя данныя, всѣ они соблюдаютъ тѣ или другую формулу зависимости отъ величины атомнаго вѣса.

Такимъ образомъ можно вывести заключеніе, что періодическій законъ уловилъ способность химическихъ индивидуумовъ производить гармоническую - въ зависимости отъ массъ - повторяемость свойствъ. Благодаря нѣкоторымъ исключеніямъ о которыхъ будетъ говорено дальше, періодическая законность могла бы еще казаться нѣсколько неправильной, если бы она не выставила новаго обстоятельства, кладущаго на періодическую группировку элементовъ особый, самобытный отпечатокъ. Это именно то, что періодическая законность первая дала возможность видѣть нѣкоторые еще элементы въ такой дали, до которой невооруженное этой законностью химическое зрѣніе до тѣхъ поръ не достигало, и при этомъ новые элементы ранѣе ихъ открытія рисовались съ цѣлой массой свойствъ. Только что Менделѣевъ открылъ законность, тѣсно связывающую всѣ свойства

элементовъ, какъ тогда же сдѣлалъ попытку предсказать свойства нѣсколькихъ неоткрытыхъ элементовъ.

Такъ онъ описалъ элементъ, названный имъ эка-алюминіемъ, и когда Лекокъ де-Буабодранъ открылъ въ цинковыхъ рудахъ металлъ галлій, онъ прямо высказалъ, что этотъ элементъ обладаетъ свойствами эка-алюминія, что и подтвердилось дальнѣйшими изслѣдованіями Лекока. Когда же Нильсонъ открылъ металлъ скандій и отвелъ ему мѣсто въ четвертой группѣ, то Менделѣевъ указалъ, что атомный вѣсъ его невѣренъ, далъ ему теоретически новый и настаивалъ, что скандій соотвѣтствуетъ эка-бору, свойства котораго были имъ описаны гораздо ранѣе. Дѣйствительно дальнѣйшіе опыты показали что Менделѣевъ былъ правъ и скандій занялъ мѣсто эка-бора въ третьей группѣ. Точно такъже нѣсколько лѣтъ тому назадъ былъ открытъ Винклеромъ металлъ германій, который оказался эка-силиціемъ Менделѣева, вполнѣ подтвердивъ предсказанія этого ученаго.

Кромѣ того Менделѣевъ исправилъ нѣкоторые атомные вѣса которые тогда были приняты. Напримѣръ атомный вѣсъ индія принимался лишь въ $\frac{2}{3}$ нынѣшняго, а потому и не подходилъ по свойствамъ въ періодической системѣ на отведенное мѣсто; то же самое было и съ цезіемъ. Менделѣевъ же исправилъ эти ошибки и отвелъ имъ мѣста, которыя они занимаютъ и теперь. Но особенный интересъ представляетъ періодическая система теперь съ открытіемъ новыхъ элементовъ: аргона и гелія.

Аргон был открыт в конце 1894 года лордом Рэлеем при изследованиях плотностей азота, добытого из атмосферы азота полученного из химических соединений его. Из произведенных опытов оказалось, что „атмосферный" азот тяжелее химического азота, а это обстоятельство и дало повод предположить, что атмосферный азот заключает в себе тяжелую примесь. Тогда лорд Рэлей с участием проф. Рамзая начали производить ряд опытов с целью удаления атмосферного азота. Воздух, по поглощении из него всего кислорода, пропускался через приборы, состоящий из ряда сообщающихся трубок, из которых одни заключали окись меди для удаления малых следов водорода, употребленного для удаления кислорода, другие с безводной фосфорной кислотой для удаления воды и наконец третьи ~~(для удаления воды)~~ с раскаленным магнием, который поглощал азот. В конце опыта оказалось, что действительно атмосферный азот заключает в себе некоторую примесь, которую и удалось выделить вышеуказанным методом. При изследовании плотности этого нового тела получилось число 20 относительно водорода, а количество содержания в воздухе исчислено в 0,82%. Спектральные изследования Крукса показали, что спектр аргона совершенно отличен от спектра азота. По определении же некоторых свойств этого газа, возник вопрос, представляет ли аргон элемент, или смесь элементов; поэтому пришлось обратиться к

изучению его химической энергии, его способности соединяться с элементами. Всѣ произведенные въ этомъ направленіи опыты указали, на полную индифферентность этого газа, который этимъ свойствомъ превосходитъ даже азотъ: его не могли соединить ни съ однимъ изъ извѣстныхъ до сихъ поръ элементовъ ни при какихъ условіяхъ.

Сравнительно недавно Бертело получилъ какъ бы соединеніе: это именно съ бензоломъ C_6H_6, который поглощалъ аргонъ при тихомъ разрядѣ, но подобное же соединеніе даетъ и азотъ, что дало поводъ считать аргонъ утроеннымъ азотомъ N_3, какъ это извѣстно для кислорода. Что-же касается растворимости аргона въ водѣ, то она для послѣдняго значительнѣе чѣмъ для азота. Именно изъ опытовъ оказалось, что растворимость аргона почти въ 2½ раза болѣе растворимости азота.

Для опредѣленія состава частицы Аргона лордъ Рэлей и профессоръ Рамзай примѣнили формулу Клаузіуса, изъ термохиміи, результатомъ чего явилась одноатомность аргона. И если считать одноатомность эту доказанной, тогда надлежитъ принять 40 за атомный вѣсъ. Но мы знаемъ, что въ періодической системѣ мѣсто съ атомнымъ вѣсомъ 40 занято кальціемъ и помѣстить туда аргонъ нѣтъ возможности, да и по свойствамъ своимъ онъ не подойдетъ въ эту группу. Если же частица его состоитъ изъ двухъ атомовъ, то вѣсъ атома будетъ 20, а елѣдовательно

но аргонъ занимаетъ мѣсто между Fl = 19 и Na = 23; такимъ образомъ онъ попадаетъ въ VIII группу.

Группа эта называется группой неклюгеній, т.е она содержитъ въ себѣ элементы очень сходные между собой, но въ то же время имѣющіе такіе близкіе атомные вѣса, величины которыхъ, по закону періодичности, они должны были непремѣнно находиться въ разныхъ группахъ. Такъ въ этой группѣ находятся элементы: Fe = 56, Co = 58, Ni = 58, которые по близости ихъ атомныхъ вѣсовъ, слѣдовало размѣстить въ смежныя группы, и при томъ они настолько сходны, что могутъ составить особую группу. То же самое относится и къ другимъ элементамъ: Rh, Ru, Pd, Pt, Os и Ir. Въ эту то группу и попадаетъ аргонъ при атомномъ вѣсѣ 20. Чтобы показать, что онъ можетъ и по свойствамъ подходитъ къ отведенному мѣсту, мы разсмотримъ, какимъ элементомъ долженъ закончиться второй рядъ. Мы знаемъ, что эквивалентность элементовъ отъ четвертой группы понижается, при чемъ седьмой элементъ Fl уже одноатомный т.е обладаетъ одной единицей сродства. Слѣдовательно восьмой членъ не долженъ ~~сообщать~~ обладать ни одной единицей сродства, а если бы онъ вступалъ въ соединеніе, то реагировалъ бы какъ восьмиатомный, что показываетъ присущій этой группѣ типъ окисла, RO_4. Но пока лишь индифферентность аргона можетъ служить подтвержденіемъ этого предположенія. Такимъ образомъ если частицу аргона считать состоящей изъ одного атома,

то вся періодическая система не верна; если же частица аргона будетъ заключать два атома, то формула Клаузіуса должна оказаться неправильной. По мнѣнію же Менделѣева о молекулярномъ составѣ аргона судить еще нельзя, такъ какъ пока не получено съ нимъ ни одного соединенія. На днях однако Кертело пропуская тихій разрядъ для поглощенія азота и употребляя электроды изъ магнія, замѣтилъ, что не только азотъ, но и аргонъ поглощался этимъ магніемъ, но это соединеніе имъ еще не изслѣдовано.

Въ виду того, что аргонъ былъ открытъ въ атмосферномъ азотѣ который прежде считался чистымъ, то и обратили вниманіе на газъ, который выдѣляется при анализѣ минераловъ и который по удаленіи кислорода и водорода обыкновенно принимался за азотъ. Изслѣдуя спектроскопомъ подобные газы замѣтили что въ спектрѣ ихъ обнаруживались линіи, которыя до тѣхъ поръ не встрѣчались и которыя не соотвѣтствовали ни одному изъ всѣхъ извѣстныхъ элементовъ. Эта линія была обнаружена въ первый разъ въ солнечномъ спектрѣ и такъ какъ элемента не былъ найденъ представителя на землѣ, назвали элементъ дающій эту линію геліемъ. а линію обозначили D_3. Но теперь при изслѣдованіяхъ нѣкоторыхъ минераловъ, напримѣръ: клевеита, брѣггерита, уранита и другихъ, оказалось, что спектры выдѣляемыхъ ими газовъ имѣли характерную желтую линію D_3, показывая этимъ, что испытуемый газъ заключалъ гелій. Въ нѣкоторыхъ минералахъ гелій находился вмѣстѣ

съ аргономъ, но отдѣлить его отъ послѣдняго пока нѣтъ возможности такъ какъ свойства аргона еще не изучены, а поэтому отыскивали минералъ, который бы заключалъ въ составѣ гелій, хотя бы въ сопровожденіи водорода и кислорода, удаленіе которыхъ не составляетъ труда. Такимъ минераломъ оказался клевеитъ и изъ него профессоръ Рамзай получилъ около 30 куб. сант. гелія. Въ методѣ отдѣленія его вполнѣ сходна съ добываніемъ аргона. Плотность гелія, которой Рамзаемъ вычислена въ 2,181. Что же касается молекулярнаго состава гелія, то при примѣненіи формулы Клаузіуса оказалось, что частица гелія должна заключать одинъ атомъ и поэтому атомный вѣсъ выражается числомъ 4,4. Элементъ съ такимъ атомнымъ вѣсомъ долженъ попасть въ первый рядъ періодической системы, въ которомъ находится лишь одинъ элементъ Н.

По свойствамъ же гелій отчасти сходенъ съ аргономъ: онъ также индифферентно относится къ наиболѣе дѣятельнымъ химическимъ реагентамъ, но только по растворимости въ водѣ отличается отъ аргона: въ то время какъ послѣдній растворяется довольно значительно, гелій наоборотъ по малой растворимости превосходитъ даже водородъ. Въ періодической системѣ его слѣдуетъ тоже помѣстить въ восьмую группу, хотя это нѣсколько гадательно, такъ какъ большія трудности его полученія и малой сравнительно распространенности въ природѣ, онъ почти совсѣмъ не изслѣдованъ и химическую природу его внѣсенитъ лишь бу-

дущее.

Термохимія.

Намъ извѣстно изъ многихъ опытовъ, что два какихъ нибудь химическихъ тѣла не могутъ соединиться безъ участія внѣшней силы, обусловливающей эту реакцію; и разъ соединившись, такое тѣло будучи предоставлено самому себѣ, сохраняетъ свой составъ и свойства, опять таки до вмѣшательства внѣшней силы.

Чтобы составить себѣ представленіе о всѣхъ химическихъ явленій, необходимо обособить ту силу, которая производитъ эти химическія явленія. Эту силу, являющуюся причиной химическаго взаимодѣйствія, называютъ химическимъ сродствомъ. Этимъ сродствомъ обладаютъ всѣ индивидуумы, такъ какъ послѣдніе всѣ между собой реагируютъ, при чемъ проявленіе этой силы между взятыми элементами при одинаковыхъ условіяхъ, всегда бываетъ одинаково, что и даетъ поводъ считать эту силу постоянной. Если мы заставимъ соединяться какой-нибудь элементъ съ нѣсколькими другими, то замѣтимъ, что въ данномъ случаѣ проявленіе химическаго сродства не будетъ одинаково: при соединеніи съ однимъ элементомъ проявленіе это будетъ больше, чѣмъ съ другимъ. Напримѣръ ртуть можетъ вытѣснить ртуть изъ ея солей, и сама въ свою очередь вытѣсняется цинкомъ. Это явленіе объясняется лишь неодинаковостью силы сродства между взятыми элементами..)

При накаливаніи мѣдной руды съ углемъ получается металлическая мѣдь, - это основывается на томъ, что уголь имѣетъ большее сродство къ кислороду чѣмъ мѣдь.

Наконецъ мы вдыхаемъ въ себя кислородъ, а выдѣляемъ угольный ангидридъ и воду, - эта физіологическая реакція происходитъ въ нашемъ организмѣ потому, что главные элементы органическихъ тканей - углеродъ и водородъ - имѣютъ болѣе сродства къ кислороду, чѣмъ другъ къ другу. Такимъ образомъ вездѣ причиной реакціи является неодинаковость сродства. Изъ сказаннаго не трудно понять, какъ важно было бы имѣть точное мѣрило силы сродства. Если бы могли сравнить и точно измѣрить силы сродства различныхъ элементовъ и выразить ихъ числами, то не только цѣлыя массы фактовъ нашли бы себѣ выраженіе на математической почвѣ, но мы получили бы возможность предсказывать новыя реакціи.

Въ 50-хъ годахъ нынѣшняго столѣтія нѣкоторые ученые обратили вниманіе на фактъ, почему-то раньше упускаемый изъ вида, именно, на тепловыя явленія, сопровождающія химическія реакціи. Изслѣдуя ихъ съ точки зрѣнія количества выдѣляющагося тепла, они заключили, что количества тепла, выдѣляющагося при образованіи химическаго соединенія, можетъ служить точнымъ мѣриломъ сродства его составныхъ частей; на справедливость этого воззрѣнія указываетъ уже то, что чѣмъ болѣе выдѣляется тепла при образованіи какого-нибудь соединенія, тѣмъ это соединеніе прочнѣе. Тогда же было обращено вниманіе и

на числа выражающія количества тепла.

Но эти числа не получали прямого примѣненія; они представляли не обработанный сырой матеріалъ, они цѣлыя идеи, мысли, обобщенія. Не такой ли сырой матеріалъ представляла почти вся химія до 1860 года? не была ли она набѣй мыслей, обобщенія и даже предположенія вперемѣшку съ ихъ свидѣтельствами? Не представляетъ ли себою Законъ періодической зависимости свойствъ элементовъ предположеній Русскимъ ученымъ и профессоромъ СПБ университета Д.И. Менделѣевымъ, но, обобщ

Такая теоретическая разработка накопившихся фактовъ была сдѣлана въ послѣднее время французскимъ химикомъ Бертолло. Онъ въ своихъ статьяхъ привелъ эти факты въ строгій порядокъ и установилъ принципы, которые освѣщаютъ многіе изъ нихъ, считавшіеся прежде необъяснимыми, и указываютъ на существованіе законности во многихъ явленіяхъ, гдѣ эту законность только подозрѣвали. Изъ другихъ ученыхъ занимавшихся этимъ же вопросомъ, мы упомянемъ о датскомъ ученомъ Томсенѣ, котораго, по количеству очень важныхъ и точныхъ работъ, можно бы поставить и выше Бертолло, но по важности высказанныхъ идей и методовъ послѣдній занимаетъ безспорно первое мѣсто. Благодаря преимущественно трудамъ этихъ двухъ ученыхъ, данныя относительно количества тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ, настолько увеличились и пріобрѣли такую важность, что изъ нихъ составилась особый отдѣлъ химіи- термохимія или ученіе о зависимости между химическими реакціями и сопровождающими ихъ тепловыми явленіями. Въ настоящее время уже установлено нѣсколько положеній, выражающихъ эту зависимость, (которые слѣдуетъ перечислить подробнѣе;)

Не потому ли, что Д.И. Русскій ученый и профессоръ С.П.Б. универ., Алек. Арх. (Колиль) такъ мало говорятъ объ немъ?- это возможно предположить, такъ какъ не только Алек. Арх. но и другіе лучшіе русскіе люди, привыкши оріентировать свои и убѣдить прежъ иностранцами.

Основныя положенія термохиміи.

Весь безъ исключенія химическія реакціи сопровождаются тепловыми явленіями, результатъ которыхъ можетъ быть двоякій; или выдѣленіе тепла или поглощеніе его. Большинство химическихъ соединеній образуется съ выдѣленіемъ тепла; реакціи образованія такихъ соединеній называются экзотермическими реакціями; гораздо меньшее количество соединеній образуется съ поглощеніемъ тепла, - реакціи ихъ образованія называются эндотермическими реакціями. Названія эти прилагаются и къ получающимся при тѣхъ или другихъ реакціяхъ веществамъ. Относительно образованія экзотермическихъ и эндотермическихъ веществъ установлено слѣдующее положеніе:

I Только тѣ реакціи идутъ сами собою, при которыхъ выдѣляется тепло; реакціи же, при которыхъ поглощается тепло, могутъ идти не иначе, какъ при помощи посторонней энергіи.

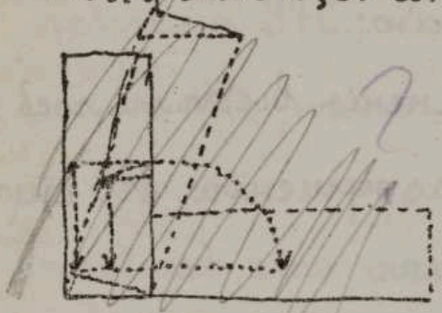
Относительно этого положенія нужно сдѣлать оговорку. Въ прямомъ смыслѣ оно безусловно вѣрно, но обратное заключеніе можетъ быть и не справедливо, т.е. не всѣ экзотермическія реакціи идутъ сами собой безъ участія посторонней энергіи. (~~Но эта реакція~~) Извѣстно, напримѣръ, что реакція между хлороводородомъ и амміакомъ выдѣляющая 4,2 Ц, идетъ непосредственно „лишь

только эти два газа придутъ въ соприкосновеніе. Но эта реакція не служитъ типомъ всѣхъ экзотермическихъ реакцій; ее, напротивъ, сложно считать исключеніемъ; громадное большинство экзотермическихъ реакцій требуютъ предварительной затраты нѣкотораго количества энергіи, будетъ ли она въ формѣ тепла, свѣта, электричества, или механической работы. Такъ, напримѣръ, водородъ, соединяясь съ кислородомъ, даетъ ЗНС, но чтобы вызвать соединеніе этихъ тѣлъ - нужно пропустить электрическую искру или нагрѣвая смѣсь до 400°. Точно также водородъ, соединяясь съ хлоромъ, выдѣляетъ тепло, но для начала соединенія нужно выставить смѣсь ихъ на свѣтъ или нагрѣть ее. Но въ этомъ явленіи нѣтъ никакого противорѣчія вышеприведенному положенію. Стоитъ только вспомнить, что элементы въ свободномъ состояніи находятся въ видѣ молекулъ, которыя должны предварительно разрушиться, для того, чтобы вступить въ новыя соединенія; а это указываетъ, что мы должны необходимо произвести затрату нѣкотораго количества энергіи для возбужденія реакціи.

Необходимость этой затраты еще лучше уясняется слѣдующимъ механическимъ сравненіемъ.

Положимъ, что на плоскости стоитъ высокій и узкій цилиндръ. Если мы его слегка наклонимъ, то онъ упадетъ и при томъ совершитъ нѣкоторую работу. Но для того, чтобы получить эту работу, мы должны,

сначала затратить некоторое количество работы, для того, чтобы вывести его изъ положенія равновѣсія. Затрата эта будетъ небольшая сравнительно съ работой, получающейся при паденіи, что видно изъ сравненія вертикалей, проходящихъ центромъ тяжести), но все таки безъ нея мы не можемъ получить работы паденія. Теперь стоитъ только вообразить себѣ, что молекулы элементовъ, находятся въ равновѣсіи подобномъ этому и тогда необходимость предварительной затраты энергіи будетъ понятна тѣмъ болѣе, что затрата эта также незначительна въ сравненіи съ количествомъ энергіи выдѣлившейся при реакціи. Эту предварительную работу можно въ нѣкоторыхъ случаяхъ измѣрять и выразить въ калоріяхъ или въ килограммахъ, напримѣръ трубка, наполненная гремучимъ газомъ, взрываетъ при нагрѣваніи до 400°; зная теплоемкость и количество кислорода и водорода, легко вычислить количество поглощеннаго тепла - оно равно приблизительно 5 С. Въ другихъ случаяхъ затраченную энергію опредѣлить можно только качественно.



Такимъ образомъ мы выяснили, что первое положеніе термохиміи не противорѣчитъ фактамъ, что экзотермическія реакціи, хотя вообще и требуютъ вначалѣ затраты постороннейэнергіи, но лишь только для возбужденія реакціи. Послѣ этого она идетъ сама собой и

выдѣляетъ тогда гораздо болѣе энергіи, чѣмъ на нее сначала затрачено, между тѣмъ какъ реакціи эндотермическія требуютъ каждое мгновеніе присутствія посторонней энергіи и по прекращеніи притока ея онѣ останавливаются. Теперь перейдемъ ко второму положенію:

2 II Если при образованіи даннаго соединенія выдѣлилось нѣкоторое количество тепла, то при разрушеніи его скроется точно такое же количество тепла.

Слѣдствіемъ изъ этого, не требующаго особыхъ поясненій, положенія является слѣдующее правило: чѣмъ болѣе выдѣлилось тепла при образованіи даннаго соединенія, тѣмъ оно прочнѣе. Собственно говоря въ этомъ правилѣ, которое нельзя назвать положеніемъ, а можно считать лишь практическимъ выводомъ, есть нѣкоторая неопредѣленность относительно понятія о прочности ихъ можемъ судить лишь по сопротивленію разрушающимъ силамъ. Дѣйствительно обыкновеннымъ средствомъ разрушенія является нагрѣваніе и мы знаемъ, что хлороводородъ гораздо устойчивѣе относительно нагрѣванія, чѣмъ бромоводородъ, а это вполнѣ соотвѣтствуетъ ихъ термическимъ числамъ.

$$(H+Cl) = 22\text{C}. \quad \text{и} \quad (H+Br) = 9\text{C}$$

Точно такъже комбинируя реакціи, мы можемъ провѣрить и самое II^е положеніе прямымъ опытомъ; напримѣръ при соединеніи Натрія съ хлоромъ выдѣляется 97С. при соединеніи водорода съ хлоромъ + 22С., если теперь мы будемъ дѣйствовать

металлическим натрием на готовый хлороводород, то произойдет такая реакция:

$$Na + HCl = NaCl + H.$$

При этой реакции образуется NaCl, что сопровождается выделением 97С.; но в то же время здесь происходит и разрушение HCl, была экзотермическая, вследствие чего произойдет поглощение некоторого количества тепла; поэтому мы должны ожидать, что тепловым результатом всей реакции будет выделение некоторого количества тепла, меньшего 97С.

Прямой опыт дал в результате выделение 75С.

Отсюда мы должны заключить, что на разрушение хлороводорода пошло 97С - 75С = 22С., т. е такое количество тепла, которое выделяется и при образовании хлороводорода. Положение II дает нам возможность вычислить теплоту образования таких тел, которых прямым соединением нельзя получить.

Если при какой-нибудь реакции из одной системы тел получится другая, то тепловой результат этой реакции будет зависеть только от термических чисел участвовавших в реакции соединений; от других же условий, т. е. будет ли реакция идти быстро или медленно, прямо ли образуется окончательная система тел или же произойдет ряд промежуточных реакций, - тепловой результат зависеть не будет и при всех комбинациях этих условий он всегда останется одинаков

Теперь обратимся къ самому главному положенію термохиміи, которое было предложено Бертело и названо имъ правиломъ наибольшей работы

III Всякая химическая реакція совершающаяся безъ посредства посторонней энергіи, стремится къ образованію такой системы тѣлъ, которая при этомъ выдѣляетъ наибольшее количество тепла.

Дѣйствительно можно уже à priori сказать, что если образующіяся тѣла вмѣстѣ выдѣлили такимъ тепла, то въ такой системѣ тѣлъ не содержится болѣе энергіи и потому новыхъ превращеній и нельзя ожидать; и наоборотъ, если при образованіи нѣкоторой системы тѣлъ выдѣлилось не все количество тепла, какое могло бы выдѣлиться при другомъ расположеніи элементовъ, то образовавшіяся тѣла сохраняютъ нѣсколько энергіи и потому смогутъ легко пройдти новое превращеніе, которое должно будетъ выдѣлить остальное количество тепла.

Сущность этого принципа легко представить себѣ изъ слѣдующаго схематическаго примѣра. Положимъ мы имѣемъ нѣсколько тѣлъ, A. B. C и D; они находятся въ такихъ условіяхъ, что могутъ реагировать между собою. Предположимъ далѣе, что они могутъ соединяться между собою только попарно, тогда можетъ получиться одна изъ этихъ трехъ комбинацій: 1) AB + CD; 2) AC + BD 3) AD + BC. По принципу наибольшей работы въ результатѣ у насъ получится такая пара тѣлъ, которая при сво-

емъ образованіи въ совокупности выдѣляла maximum тепла. Представимъ теперь какія нибудь числа положительныя и отрицательныя, такъ какъ при реакціяхъ могутъ образоваться экзо и эндотермическія соединенія. Пусть теплоты образованія нашихъ тѣлъ будутъ:

$AB = +8C$ $\quad AC = +4C$ $\quad AD = +2C$

$CD = -1C$ $\quad BD = +1C$ $\quad BC = +3C$

$+7C$ $\quad +5C.$ $\quad +5C.$

Изъ этихъ чиселъ мы видимъ, что должна образоваться система $AB + CD$, какъ выдѣляющая maximum тепла, несмотря на то, что одно изъ образующихся тѣлъ CD есть тѣло эндотермическое, образующееся съ поглощеніемъ тепла. Такимъ образомъ мы здѣсь видимъ, что, согласно принципу наибольшей работы, на направленіе реакціи вліяютъ собственно не термическія числа каждаго образовавшагося соединенія въ отдѣльности, а ихъ алгебраическая сумма.

Въ видѣ примѣра на III^е положеніе разсмотримъ реакцію образованія эндотермическаго тѣла - окиси хлора Cl_2O. Она, какъ извѣстно получается пропусканіемъ хлора надъ окисью ртути.

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

Подставимъ термическія числа

$(Hg+O) = +32C$; $(Hg+Cl_2) = +63C.$ $\quad (Cl_2+O) = -13C.$

При реакціи происходитъ разложеніе HgO, поэтому его термическое число должно взяться съ минусомъ; беремъ алгебраическую сумму термическихъ чиселъ всѣхъ участвующихъ въ реакціи соединеній:

$$-32C + 63C - 13C = +18C.$$

Слѣдовательно реакція вполнѣ возможна, хотя въ ней образуется

эндотермическое тѣло Cl_2O. Здѣсь кстати надо будетъ упомянуть, что всѣ эндотермическія тѣла, по Бертоло, являются взрывчатыми соединеніями, потому что если подвергнуть ихъ нагрѣванію, то разложеніе начинается сразу по всей массѣ, такъ какъ вся энергія, нужная для ихъ разложенія находится въ нихъ самихъ въ скрытомъ, (потенціальномъ) состояніи. Дѣйствительно если мы будемъ нагрѣвать какое нибудь экзотермическое тѣло, напримѣръ HBr, то сначала разложится одна частица, причемъ поглотитъ всю накопившуюся теплоту и нужень будетъ снова притокъ тепла, чтобы разложить другую частицу. Иное дѣло, когда нагрѣваютъ эндотермическое тѣло, напримѣръ окисъ хлора Cl_2O - когда разложится одна частица то она не только не поглотитъ тепла, но еще сама выдѣлитъ нѣкоторое количество его; выдѣлившагося тепла будетъ достаточно для разложенія сосѣднихъ частицъ и такимъ образомъ разложеніе совершается почти моментально, отчего и произойдетъ взрывъ. Понятно, что чѣмъ больше эндотермическое тѣло поглощаетъ тепла при своемъ образованіи, т.е чѣмъ больше по абсолютной величинѣ его термическое число, тѣмъ оно сильнѣе и легче взрываетъ.

Приложеніе основаній термохиміи къ изслѣдованію химическихъ явленій.

Въ общей химіи мы познакомились со многими химическими реакціями и изучили ихъ на столько, что знаемъ при какихъ условіяхъ данная реакція идетъ въ извѣстномъ направ-

вленіи, но во многихъ случаяхъ оставалось невыясненнымъ, почему именно реакція идетъ въ данномъ направленіи, а не въ какомъ нибудь иномъ. Такимъ образомъ общая химія давала одно описаніе реакцій; она знакомила насъ съ фактами, не всегда разъясняя ихъ причины.

Термохимія же, при помощи своихъ положеній, главнымъ образомъ принципа наибольшей работы, позволяетъ намъ болѣе сознательно относиться къ химическимъ реакціямъ, она даетъ возможность не только знать реакціи, но и понимать ихъ. Уже и теперь, не смотря на недавнее существованіе термохиміи, какъ самостоятельной отрасли, удовлетворительно объяснены съ ея помощью многія химическія явленія, которыя прежде считались необъяснимыми, а если и объяснялись, то съ очевидными натяжками; точно также многіе факты химическаго характера произвольности и стали закономѣрными слѣдствіями строго опредѣленныхъ причинъ и явилась даже возможность во многихъ случаяхъ предсказывать реакціи, фактическимъ сравненіемъ, на которыхъ зиждятся подобныя разсужденія, являются термическія числа химическихъ соединеній, т.е числа, выражающія въ калоріяхъ количество тепла выдѣляющееся при образованіи этихъ соединеній. Числа эти могутъ быть и положительныя и отрицательныя, такъ какъ соединенія бываютъ экзотермическія и эндотермическія.

Разсмотримъ теперь реакцію между этими четырьмя тѣлами: K. H. Br. Cl. системы соединеній которыхъ противо-

числа таблицами средства Бертлама, вследствіе чего они и были отброшены. Здѣсь могутъ быть только двѣ комбинаціи: 1) KBr + HCl и 2) KCl + HBr.

Возьмемъ термическія числа:

(K+Br) = +100 С.; (H+Cl) = +22 С.; (K+Cl) = +105 С.; (H+Br) = +9 С.

Тогда первая система выдѣлитъ +122 С., а вторая — +114 С. Отсюда видно, что въ результатѣ получится KBr + HCl, такъ какъ при этой реакціи выдѣляется maximum теплоты и если даже мы приведемъ HBr и KCl въ соприкосновеніе, то получимъ KBr и HCl, такъ какъ при этомъ выдѣлится еще +3 С; Такимъ образомъ мы получили здѣсь теоретическимъ путемъ выводъ, который подтверждается опытомъ. Изъ приведеннаго примѣра въ достаточной мѣрѣ выясняется пріемъ которымъ употребляютъ для изслѣдованія химическихъ явленій помощью термохиміи. Нужно только добавить, что при вычисленіяхъ подобнаго рода берутся числа точныя, со всѣми знаками, а не округленныя, которыя мы употребляли для примѣровъ. Такая точность имѣетъ то значеніе, что иногда разница въ 1 С. измѣняетъ направленіе реакціи, а также важно и то обстоятельство, что по получающимся числамъ мы можемъ судить хотя и приблизительно о степени энергіи, съ которой идетъ реакція, о степени ея быстроты и бурности.

Кромѣ того при вычисленіяхъ нужно принимать въ расчетъ всѣ источники тепла, какъ химическіе такъ и фи-

зические, например, вода может при реакции появиться или в газообразном состоянии или в капельно жидком, а это не все равно. Из физики известно, что всякое изменение состояния агрегации сопровождается тепловыми явлениями.

Вопросом большой важности является также отношение реагирующих веществ и продуктов их взаимодействия к воде, если реакция идет в водном растворе.

Многие химические реакции становятся понятными, если мы примем во внимание указанные факторы, - без принятия же их, реакции являются парадоксальными.

Например, в прогимназическом курсе был дан следующий способ получения иодоводорода: разбалтывают в воде иод и через эту жидкость пропускают сероводород:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Если мы не обратим внимание на отношение всех этих тел к воде, то это реакция с нашей точки зрения, явится совершенно нелепой.

Сероводород H_2S, как известно является телом относительно прочным: он выдерживает довольно высокую температуру без разложения и если и горит на воздухе то лишь в силу громадного сродства кислорода к водороду. Иодоводород же тело значительно менее прочное: стоит только опустить в него слегка нагретую стеклянную палочку и он разлагается, что доказывается выделением фиолетовых паров иода. Таким образом является непонят-

нимъ, потому сѣроводородъ разложился, для того чтобы образовался гораздо менѣе прочный іодоводородъ. Можно также если подставимъ термическія числа, то найдемъ, что эта реакція въ такомъ именно видѣ, согласно съ положеніями термохиміи, является абсурдомъ. Дѣйствительно:

$(H+S) = +4{,}5C.$, а $(H+J) = +6C.$

Тепловой эффектъ реакціи $= -4{,}5C - 12C = -16{,}5C.$ - реакція эндотермическая и сама собой идти не можетъ. Но если мы примемъ во вниманіе вліяніе воды, то реакція эта станетъ весьма понятной.

Въ самомъ дѣлѣ подставимъ термическія числа въ новое уравненіе:

$$H_2S + 2J + aq = 2HJ + S + aq.$$

(здѣсь знакъ aq обозначаетъ, что въ реакціи принимаетъ участіе масса воды, свыше 100 частицъ дѣйствующихъ растворяющимъ образомъ), при чемъ введемъ въ вычисленіе и теплоты растворенія іодоводорода HJ и сѣроводорода; приблизительно на частицу они будутъ слѣдующія: $(H_2S + aq) = +4{,}2C$ и $(HJ + aq) = +19C.$

Подставимъ вмѣсто каждаго члена уравненія его термическое число, и взявъ $(H_2 + S)$ и $(H_2S + aq)$ съ минусами, такъ какъ при реакціи H_2S разрушается и при этомъ выдѣляется изъ раствора, - беремъ алгебраическую сумму чиселъ, которая и будетъ выражать собой тепловой результатъ реакціи:

$$-4{,}5C + 38C - 12C - 4{,}2C = +17{,}3C$$

Слѣдовательно въ такомъ видѣ реакція эта являет-

ся экзотермической и потому вполнѣ возможной. Такимъ образомъ мы видимъ, что эта реакція идетъ исключительно вслѣдствіе сильнаго стремленія іодоводорода къ растворенію въ водѣ, отсюда мы можемъ заключить и обратное, т.е что въ отсутствіе воды этой реакціи быть не можетъ, а должна идти даже обратная. Это и подтверждается на опытѣ. Если сѣроводородъ пропускать черезъ растворъ іода не въ водѣ, а въ другой какой нибудь жидкости, напримѣръ въ спиртѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ и др. то іодоводорода не образуется; тоже также если дѣйствовать сѣроводородомъ на іодъ въ сухомъ видѣ, то реакціи не происходитъ, но если дѣйствовать іодоводородомъ на сухой сѣрный цвѣтъ при нагрѣваніи, то образуется сѣроводородъ H_2S.

Есть еще одна подобная реакція важная въ техническомъ отношеніи; она интересна также и потому, что прежде, когда не было еще выяснено вліяніе растворяющей воды на ходъ реакціи, она приводилась какъ возраженіе противъ термохиміи Это реакція разложенія воды дѣйствіемъ хлора, - на которой основано бѣленіе тканей и бумажной массы:

$$H_2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

Тепловой результатъ будетъ:

$$-68C + 44C = -24C.$$

Реакція оказывается экзотермической и не можетъ идти при обыкновенныхъ условіяхъ, но реакція эта идетъ въ массѣ воды, поэтому нужно принять во вниманіе теплоту раство-

ния хлороводорода и хлора:

$$(HCl + aq) = +17\text{C.}\ ;\quad (Cl + aq) = +3\text{C.}$$

теперь если поставить в уравнение:

$$H_2O + 2Cl + aq = 2HCl + O + aq$$

то получим:

$$-68\text{C} - 6\text{C} + 44\text{C} + 34\text{C} = +4\text{C.}$$

таким образом реакция эта вполне возможна хотя и должна идти медленно, так как ея тепловой результат не очень велик. Отсюда понятна найденная практически необходимость присутствия большого количества воды при бълении хлором: Вода здесь не только служит для выдъления изъ нея бъющаго кислорода, но и для растворения образовавшагося HCl. И если бы воды было ровно столько сколько нужно ея для реакции съ хлором, т.е. соотвътственно уравнению:

$$H_2O + 2Cl = 2HCl + O$$

то реакция не могла бы идти:

Разсмотримъ теперь интересный въ практическомъ отношении вопросъ о разлагающемъ дъйствии металловъ на воду. Извъстно, что нъкоторые металлы разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ, другіе только при нагръваніи или въ присутствіи кислотъ, а третьи вовсе не разлагаются. Разложеніе воды металлами состоитъ собственно въ томъ, что металлы окисляются насчетъ кислорода воды, а

освободившийся водородъ выдѣляется. Отсюда съ точки зрѣнія термохи-міи, тѣ металлы будутъ разлагать воду, у которыхъ теплота образованія окисла больше теплоты образованія воды: $H_2O = 34,5C$.

Много можно бы привести еще примѣровъ, если бы размѣры нашего курса позволяли это сдѣлать.

Почти всѣ химическія явленія, какъ тѣ, которыя мы изучали, такъ и тѣ, которыя намъ предстоитъ еще изучать, становится легко объяснимыми и понятными по приложенію къ нимъ принциповъ термохиміи.

Мы говорили „почти" всѣ явленія, потому что есть еще одинъ отдѣлъ реакцій, недостаточно изслѣдованный, въ которомъ приходится поэтому выбираться съ исключеніями, хотя эти исключенія только кажущіяся: ихъ и теперь можно объяснить себѣ отчасти, - а при дальнѣйшемъ развитіи термохиміи они несомнѣнно совсѣмъ исчезнутъ.

Этотъ отдѣлъ обнимаетъ собою всѣ тѣ реакціи, продукты которыхъ легко разлагаются и диссоціируютъ: всѣ же остальныя реакціи, у которыхъ продуктами являются тѣла прочныя, безусловно подчиняются принципамъ термохиміи. Изъ прошлаго курса мы знаемъ, что диссоціація есть частное разложеніе, претерпѣваемое многими тѣлами, - такое, что каждой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное количество разложившагося вещества, что температура, при которой начинается диссоціація, лежитъ значительно ниже температуры полнаго разложенія и различна для различныхъ веществъ, напримѣръ хлороводородъ HCl начинаетъ диссоціировать при 1000° а $HgCl_2$ при 350°. Что такое представляетъ изъ себя диссоціація съ термохимическаго точки зрѣнія и отчего зависитъ ея начальная температура

мы пока этого не знаем, но во всяком случае можно и теперь сказать, что начальная температура диссоциации химических соединений не зависит от количества тепла, выдѣляющагося при ихъ образованіи. Благодаря такой неопредѣленности, можно иногда впасть въ ошибку при опредѣленіи направленія реакціи, что видно изъ слѣдующаго примѣра.

Теплота образованія $HgCl_2$ равна +53С, а теплота образованія эквивалентнаго количества HCl т.е 2HCl, равна +44С. Отсюда на основаніи принципа наибольшей работы, мы заключаемъ, что такая реакція:

$$2HCl + Hg = HgCl_2 + H_2$$

вполнѣ возможна, такъ какъ при ней выдѣляется +9С. Бертоло производилъ эту реакцію въ запаянныхъ трубкахъ при нагрѣваніи около 300°. При этомъ оказалось, что реакція эта не идетъ до конца. Какъ только образуется нѣкоторое количество $HgCl_2$ и H_2, такъ она прекращается, такъ что въ результатѣ получается сразу четыре тѣла: $HgCl_2$, H_2, HCl, и Hg. Мало того, прямой опытъ показываетъ, что возможна и обратная реакція: при пропусканіи водорода надъ нагрѣтой $HgCl_2$ получается HCl и Hg. Такимъ образомъ эта реакція не подчиняется принципу наибольшей работы и даже противорѣчитъ ему.

Но это уклоненіе можно себѣ объяснить, принявъ во вниманіе участіе диссоціаціи. Какъ мы уже упоминали, хлорная ртуть начинаетъ диссоціировать при 350°, а реакція между Hg и HCl идетъ, около этой температуры. Слѣдовательно реакція эта не пойдетъ

до конца, потому что по закону диссоціаціи каждой опредѣленной температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное количество разложившагося вещества; значитъ, хотя при реакціи и будетъ постоянно образовываться $HgCl_2$, но она тотчасъ же и будетъ разлагаться на Hg и Cl за исключеніемъ того количества ея, которое соотвѣтствуетъ данной температурѣ. Освобождающійся Cl будетъ тотчасъ же соединяться съ водородомъ, такъ какъ хлороводородъ еще проченъ при этой температурѣ. Что же касается до обратной реакціи, то она только кажущаяся. При нагрѣваніи $HgCl_2$ разлагается на Hg и Cl не отъ дѣйствія водорода, а просто въ силу диссоціаціи, а хлороводородъ образуется при этомъ оттого, что притекающій водородъ вытѣсняетъ свободный хлоръ при условіяхъ удобныхъ для сего соединенія. Такое разложеніе $HgCl_2$ при этой же температурѣ происходитъ и безъ всякаго участія водорода дѣйствіемъ одного только нагрѣванія.

Въ заключеніе замѣтимъ тотъ путь, по которому должна пойти химія съ развитіемъ въ ней важнаго отдѣла - термохимія. По ученію механической теоріи тепла - „теплота есть живая сила колебанія малѣйшихъ частицъ, изъ которыхъ состоятъ тѣла"; кромѣ того по закону сохраненія энергіи - „живая сила никогда не можетъ возникнуть сама собой, безъ затраты потенціальной энергіи". Отсюда мы заключаемъ, что теплота, развивающаяся при химическихъ реакціяхъ

лжь является результатомъ работы нѣкотораго движенія частичекъ тѣлъ, участвовавшихъ въ реакціи. Во многихъ химическихъ реакціяхъ мы имѣемъ явный источникъ тепла – это измѣненіе объема при реакціи, оно обусловливаетъ собою измѣненія разстоянія между частицами, что, какъ извѣстно, изъ Физики, всегда сопровождается тепловыми явленіями/сближеніе частицъ – выдѣленіемъ тепла, а удаленіе – поглощеніемъ тепла. Но есть и такія реакціи, гдѣ измѣненія объема не происходитъ и гдѣ не существуетъ, слѣдовательно, этого физическаго источника тепла, – въ такихъ реакціяхъ выдѣляющаяся теплота является исключительно результатомъ работы передвиженія самихъ атомовъ.

Какая это работа и какое движеніе имѣютъ при этомъ атомы, мы этого еще не знаемъ, но нѣтъ ничего невѣроятнаго, что сопоставивъ термохимическія положенія съ теоремами механики, можно будетъ когда-нибудь опредѣлить родъ этого движенія.

Тогда химія сдѣлается механикой атомовъ, освободится отъ теперешняго незавидного положенія, – наукъ съ громадной описательной частью и перейдетъ въ отдѣлъ точныхъ математическихъ наукъ.

„Металлы"

Закончивши курсъ металлоидовъ дополнительными статьями о кислотахъ, солях, термохимiи и нѣкоторой закономѣрности, замѣчаемой въ свойствахъ элементовъ вообще, мы перейдемъ ко второму большому отдѣлу неорганической химiи, именно - химiи металловъ. Хотя въ курсѣ химiи металлоидовъ было уже говорено относительно главныхъ, отличительныхъ признаковъ элементовъ этой группы, а также и свойствахъ ихъ соединенiй, но здѣсь мы опять вкратцѣ скажемъ объ этомъ. Несмотря на то, что металлы нельзя рѣзко разграничить отъ металлоидовъ, - все-жъ такiя двѣ группы элементовъ по своему общему характеру представляютъ явную противоположность, что подтверждается периодической системой элементовъ. Главныя характерныя свойства металловъ слѣдующiя: всѣ металлы, за исключенiемъ ртути, - тѣла твердыя, ковкiя и малолетучiя, обладаютъ электро и теплопроводностью, всѣ они непрозрачны и только выпущенные въ тонкiе листочки, едва просвѣчиваютъ, и имѣютъ ихъ въ сплошныхъ массахъ обыкновенно бѣлый или сѣрый, за исключенiемъ нѣкоторыхъ имѣющихъ яркiе цвѣта.

Всѣ металлы плавятся и для каждаго изъ нихъ существуетъ своя вполнѣ опредѣленная постоянная температу-

ра плавления ; некоторые из них плавятся при очень низкой температуре, как например ртуть (-39°), другие - при очень высокой, как например платина, плавящаяся при температуре Друммондовой горелки.

В первой части неорганической химии мы видели, что металлоиды, соединяясь между собой, давали прочные химические соединения, - то же самое замечается и здесь, но только эти соединения нельзя назвать вполне химическими, так как они не подчиняются всем законам химических соединений; так например, если расплавить какой либо металл и внести в него другой, то этот последний как бы растворяется в нем подобные соединения металлов, носящие характер неопределенных соединений, называемых сплавами. Соединение металлов сортутью называется амальгамами или сортучками. Относительно сплавов можно сказать следующее. Свойства сплавов представляют среднее свойство тех металлов, из которых составлен сплав. На этом основано применение сплавов в технике, когда требуется получить тело с желаемыми свойствами. Относительно температуры плавления сплавов нельзя сказать, чтоб она была среднею температур плавления составляющих сплав металлов: она обыкновенно бывает ниже температур плавления составных металлов и постоянна при одном и том же процентном составе входящих в сплав металлов. На этом постоянстве температур плавления основано определение температуры в горне. Для этого предварительно составляют

рядъ сплавовъ, плавящихся каждый при опредѣленной температурѣ, и вносятъ ихъ въ горнъ. Наблюдая затѣмъ, какіе изъ нихъ расплавились, заключаютъ, что приблизительная температура въ горнѣ соотвѣтствуетъ температурѣ расплавленнаго сплава съ высшей точкой плавленія.

При изученіи металловъ мы расположимъ ихъ сообразно уменьшенію ихъ энергіи, начиная съ калія, натрія и кончая благородными металлами, золотомъ, и платиной. Теперь же переходя къ описанію самихъ металловъ, мы будемъ слѣдовать такому порядку. Сначала разсмотримъ группу, такъ называемыхъ, щелочныхъ металловъ, между элементами которой видна большая аналогія, далѣе по той же причинѣ выдѣлимъ группу щелочно-земельныхъ металловъ и т.д.

Щелочная группа.

Къ металламъ щелочной группы принадлежатъ: калій (K=39), Натрій (Na=23) Литій (Li=7). Рубидій (Rb=85,2) Цезій (Cs=132,6). Относительно общей характеристики этой группы можно сказать что входящіе въ нее элементы отличаются необыкновенно рѣзко выраженными основными свойствами. Всѣ металлы этой группы вообще довольно сходны между собою. Вообще внѣшняя характеристика металловъ совершается по ихъ солямъ. Щелочные же металлы образуютъ соли, почти всѣ растворимые въ водѣ, хотя все-таки и для каждаго щелочного металла есть одна, двѣ или три соли

трудно растворимыя (абсолютно нерастворимыхъ нѣтъ). У всѣхъ элементовъ этой группы съ повышеніемъ атомнаго вѣса возрастаетъ химическая энергія; такъ литій (Li) вытѣсняется натріемъ. Рубидій еще энергичнѣе калія. Одинъ элементъ этой группы именно цезій (Cs) въ свободномъ видѣ не полученъ, но соединенія его указываютъ что онъ еще болѣе рубидія имѣетъ основной характеръ.

Калій

K

39.

Калій весьма распространенъ въ природѣ по всей земной поверхности и встрѣчается въ различныхъ минералахъ, при выщелачиваніи которыхъ попадаетъ въ видѣ растворимыхъ соединеній въ землю, переходя изъ послѣдней путемъ осмоса въ растенія. Соли калія необходимы для питанія растеній, а потому должны присутствовать въ землѣ. Растенія впитываютъ въ себя соли калія и эти соли переходятъ въ нихъ въ различныя органическія соединенія, которыя послѣ сжиганія растеній и прокаливанія золы остаются главнымъ образомъ въ видѣ углекислыхъ соединеній и несравненно менѣе въ видѣ KCl и K_2SO_4. Въ техникѣ соединенія калія требуются для изготовленія пороха, для производства желтой и красной кровяной солей и т.п. Прежде калій добывался исключительно изъ золы растеній, но съ нѣкотораго времени были найдены большія залежи солей калія въ Страссфуртѣ близъ Магдебурга въ Пруссіи, послѣ чего его стали добывать изъ этихъ залежей. Около Страссфурта добывается въ большомъ количествѣ каменная

соль - NaCl - заключающаяся въ землѣ большими слоями; первые слои встрѣтившіеся при раскопкѣ дѣвали соль горькую, негодную для пищи и поэтому соль эта названа была отбросною. При дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ оказалось, что отбросная соль представляетъ наиболѣе цѣнный продуктъ, по причинѣ содержанія значительнаго количества солей калія, почему впослѣдствіи и стали употреблять эти верхніе отбросные слои для полученія калійныхъ солей. Самый старинный и распространенный способъ извлеченія соединеній калія состоитъ въ переработкѣ золы въ поташъ, но этотъ способъ весьма невыгоденъ по той причинѣ, что ведетъ къ истребленію лѣса и истощенію почвы, ибо безъ вывода изъ нея золы необходимыхъ калійныхъ соединеній.

Въ Страссфуртѣ калій находится въ видѣ KCl (хлористаго) продукта довольно чистаго и потому весьма цѣннаго, но большая же часть калія содержится въ видѣ двойной соли $KMgCl_3.6H_2O$, называемой карналитомъ.

Металлическій калій впервые былъ полученъ Дэви разложеніемъ ѣдкаго кали KHO гальваническимъ токомъ.

Обыкновенно металлическій калій получается при накаливаніи углекислаго кали съ углемъ. На практикѣ часто прокаливаютъ безъ доступа воздуха въ желѣзныхъ ретортахъ винный камень, при чемъ получается K_2CO_3 и углеродъ. Какъ видно этотъ способъ болѣе удобенъ, вслѣдствіе возможности имѣть чистаго соприкосновенія углерода съ углекислымъ кали, но за то болѣе дорогъ.

Сущность упомянутаго способа состоитъ въ томъ, что сперва углекислый калій K_2CO_3 разлагается на K_2O и CO_2; CO_2 улетучивается, а имѣющійся углеродъ, дѣйствуя на окись калія K_2O раскисляетъ его, давая CO и выдѣляя металлическій калій, который собирается въ пріемникѣ подъ нефтью.

Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO.$$

Но неудобство этого способа составляетъ способность металлическаго калія легко соединяться съ CO, образуя взрывчатую воспламеняющуюся массу.

Калій можно, какъ воскъ, въ свѣжемъ разрѣзѣ представляетъ металлъ бѣлаго цвѣта; расплавленный въ стеклянной трубкѣ, онъ имѣетъ сильный серебристый блескъ, удѣльный вѣсъ = 0,8Ъ, температура плавленія около 62°; при слабомъ красно-каминномъ жарѣ перегоняется безъ измѣненія, образуя зеленые пары. Калій обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ кислороду: онъ разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ весьма легко, причемъ отдѣляется столько тепла, что освободившійся водородъ воспламеняется и пламя окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ отъ присутствія частицъ калія.

Реакція идетъ такъ:

$$2K_2O + H_2 = 2KHO + H_2O$$

при чемъ замѣчается быстрое передвиженіе и вращеніе калія. Конецъ разложенія сопровождается взрывомъ, разбрасываніемъ раскаленныхъ кусочковъ калія, проис-

ходящимъ отъ того, что во время реакціи расплавленный калій обращается въ сферойдъ, который въ концѣ разложенія соприкасается съ водой. При подобномъ же опытѣ съ натріемъ не происходитъ горѣнія.

Соединенія калія съ кислородомъ.

Извѣстны нѣсколько соединеній калія съ кислородомъ. Между ними самымъ характернымъ является окисъ калія K_2O, образующійся дѣйствіемъ сухого кислорода воздуха на металлическій калій при обыкновенной температурѣ. При горѣніи калія въ воздухѣ рядомъ съ окисью калія K_2O замѣчается образованіе **перекиси калія** K_2O_4. Кромѣ этихъ двухъ соединеній извѣстна еще **надокись калія** K_4O, получающаяся при дѣйствіи влажнаго воздуха на болѣшую поверхность металлическаго калія.

При нагрѣваніи окиси калія K_2O въ атмосферѣ водорода выдѣляется металлическій калій:

$$K_2O + H = KHO + K.$$

Этотъ опытъ объясняется тѣмъ, что KHO есть наиболѣе прочное (болѣше тепла выдѣляетъ при соединеніи) тѣло; дѣйствительно, возможность этой реакціи видна изъ термическихъ данныхъ этого уравненія.

Окись калія есть твердое аморфное тѣло бѣлаго цвѣта; плавится при краснокалильномъ жарѣ; жадно всасываетъ воду, причемъ развивается много тепла и образуется гидратъ окиси калія KHO:

$K_2O + H_2O = 2KHO$.

~~Сами~~ K_2O_4 - желтого цвѣта, K_4O - фіолетоваго. Всѣ упомянутыя соединенія калія съ кислородомъ энергично соединяются съ водой, образуя гидраты. Солн же калія соотвѣтствую только окиси калія K_2O.

Гидратъ окиси калія
KHO

Самое важное соединеніе калія есть гидратъ окиси калія - KHO, или такъ называемое ѣдкое кали. Для полученія его обыкновенно дѣйствуютъ на углекислый калій (поташъ) K_2CO_3, гашеной известью $Ca(HO)_2$. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ слабый растворъ поташа, нагрѣваютъ его до кипѣнія въ чугунномъ или желѣзномъ котлѣ и, продолжая кипятить, прибавляютъ мало по малу известь (гашеную) до тѣхъ поръ, пока вся угольная кислота поташа выдѣлится въ видѣ $CaCO_3$. Реакція идетъ по уравненію:

$$K_2CO_3 + Ca(HO)_2 = 2KHO + CaCO_3.$$

Въ осадкѣ получается $CaCO_3$, а ѣдкое кали остается въ растворѣ. По мѣрѣ прибавленія $Ca(HO)_2$ дѣлаютъ пробы кислотой или же можно прямо вычислить нужное количество $Ca(HO)_2$ и берутъ его обыкновенно въ небольшомъ избыткѣ, чтобы былъ увѣренъ въ полномъ переведеніи K_2CO_3 въ ѣдкое кали. Послѣ прибавленія надлежащаго количества $Ca(HO)_2$ растворъ даютъ отстояться, сливаютъ свѣтлую жидкость и кипятятъ её въ серебряныхъ сосудахъ. Послѣ.

испарения воды вязкую массу отливают в палочки. Едкое кали KHO, из которого удалена вода, представляет собою после застывания бывшую кристаллическую массу, притягивающую из воздуха влагу и углекислоту, причем расплывается и образует поташ K_2CO_3. При нагревании KHO плавится и улетучивается. В воде растворим почти во всех отношениях. Главную подмесь продажного едкого калия составляют кремнекислый, сернокислый и углекислый соли. Так как они не растворимы в спирте, а KHO растворимо, то его очищают растворением в спирте, отстаиванием раствора и испарением. KHO - вещество весьма едкое, разрушающим образом действующее на органические тела. Оно разрушает эпидермис кожи и клетчатку, почему можно фильтровать только жидкие растворы щелочи.

С водородом калий дает соединение очень непрочное, состава K_2H, скорый напоминающее собой сплав, чем химическое соединение.

Соединения калия с галоидами

С галоидами калий дает ряд соединений: KCl, KBr, KJ, KF. Кроме того известны соединения калия с группой CN, а именно KCN. Все эти соединения легко растворимы в воде, кристаллизуются в одинаковых с кристаллографической системы (в кубах).

Хлористый калій

KCl.

искусственно не получается, а добывается въ Страссфуртскихъ залежахъ (гдѣ онъ находится въ видѣ двойной соли хлористаго калія и хлористаго магнія. ($KCl.MgCl_2.6H_2O$)) какъ въ чистомъ видѣ такъ и въ смѣси съ NaCl; при чемъ отдѣленіе его отъ NaCl основывается на увеличеніи растворимости KCl и повышеніемъ температуры воды, тогда какъ для NaCl растворимость при измѣненіи температуры почти не измѣняется.

Бромистый калій

KBr

употребляется въ медицинѣ для успокоенія нервной системы; получается насыщеніемъ ѣдкаго кали бромной водой и при этомъ рядомъ съ бромистымъ каліемъ замѣчается образованіе бромноватокислаго калія.

Іодистый калій

KJ.

Употребляется въ медицинѣ, а также и въ фотографіи Іодистый калій получается въ чистомъ видѣ при смѣшеніи растворовъ іодистаго водорода и ѣдкаго кали до насыщенія. Приготовляютъ іодистый калій растираніемъ іода съ желѣзными опилками и обработкой этой смѣси поташемъ получается въ осадкѣ углежелезистая соль Fe_2O_3 а Іодистый калій остается въ растворѣ.

Фтористый калій

получается насыщеніемъ фтористоводородной кислоты ѣдкимъ кали.

Синеродистый калій

KCN или KCy.

получается насыщеніемъ синильной кислоты ѣдкимъ кали. Также употребляютъ для этой цѣли желтую кровяную соль $4KCy.FeCy_2$, которая при прокаливаніи разлагается на плавящійся KCy и неплавящійся $FeCy_2$. KCy сливаютъ съ осадка; KCN легко окисляется въ ціановокислый калій KCNO. Синеродистый калій растворимъ въ водѣ съ щелочной реакціей, но растворъ не прочень и разлагается, образуя муравьино-каліевую соль и выдѣляя амміакъ.

Сѣрнокаліевая соль

K_2SO_4

готовится изъ KCl обработкой его H_2SO_4, а также, какъ побочный продуктъ при многихъ реакціяхъ. Довольно трудно растворяется въ водѣ, кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды въ шестигранныхъ призмахъ. Въ химической практикѣ чаще употребляется кислая сѣрнокаліевая соль $KHSO_4$, получающаяся легко при нагрѣваніи кристалловъ средней соли съ сѣрной кислотой; кристаллизуется въ таблицахъ, весьма легко растворяется въ водѣ.

Наиболѣе важное соединеніе калія есть:

Азотно-калієвая соль

KNO_3.

селитра есть наиболье важное соединеніе калія; она съ давнихъ поръ готовилась, да и теперь готовится въ селитранищахъ. Этотъ способъ полученія разематривался уже при описаніи способовъ добыванія азотной кислоты, такъ что мы только напомнимъ его въ краткихъ словахъ.

Вещества содержащія азотъ, смѣшиваютъ съ известью и золой, для рыхлости массы, обливаютъ жидкими экскрементами и оставляютъ лежать въ теченіи продолжительнаго срока, отъ времени до времени перемѣшивая массу для равномѣрности гніенія по всей массѣ; затѣмъ её выщелачиваютъ водой и къ раствору прибавляютъ поташъ.

Теперь же, со времени разработки Страссфуртскихъ залежей, большинство готовятъ KNO_3 изъ чилійской селитры $NaNO_3$, смѣшивая крѣпкій растворъ KCl съ $NaNO_3$. По закону Бертолета получается $NaCl$ и KNO_3, растворъ этихъ солей выпариваютъ и при охлажденіи селитра выдѣляется въ кристаллахъ, имѣющихъ форму призмъ или иглъ, всегда и спещренныхъ полосками. На практикѣ KNO_3 въ смѣси съ сѣрой и углемъ употребляется для приготовленія пороха, при чемъ смѣсь составляется приблизительно въ слѣдующей пропорціи: KNO_3 - 75 частей; сѣры - 12 час.; угля 13 час. на 100. Она не можетъ быть замѣнена натровой селитрой вслѣдствіе гигроскопичности послѣдней.

Законы Бертолета

При реакціях между солями, идущих в водном растворе, наблюдаются интересные явленія, которыя повели к установленію, такъ называемыхъ законовъ Бертолета. Въ основаніе этихъ явленій легитъ уже извѣстное намъ отношеніе солей къ растворяющей ихъ водѣ. Мы уже говорили, что при раствореніи солей въ водѣ, происходитъ ихъ диссоціація, т.е нѣкоторое ихъ количество распадается на основаніе и кислоту. Въ виду этого естественно ожидать, что если мы сольемъ растворы двухъ солей, то свободная кислота одной соли и основаніе другой могутъ отчасти нейтрализовать другъ друга, такимъ образомъ получатся двѣ новыя соли, но не въ такомъ количествѣ, какое бы слѣдовало по уравненію, а за исключеніемъ той части солей, которая согласно закону диссоціаціи должна быть разложена при данныхъ условіяхъ, т.е при данномъ количествѣ воды и температурѣ. Поясненія это примѣромъ. Положимъ что мы имѣемъ въ растворѣ $NaNO_3$ и KCl. По закону диссоціаціи нѣкоторая часть ихъ, зависящая отъ количества растворяющей воды и температуры распадается на основаніе и кислоту такъ что въ растворѣ будутъ сразу находиться $NaNO_3$, HCl. HNO_3 NaOH. KOH. HCl. Затѣмъ NaOH и HCl, а также KOH и HNO_3 находясь въ условіяхъ удобныхъ для реакціи, соединяются между собой. Поэтому образуются еще двѣ новыя соли NaCl и KNO_3, но количество ихъ не превышаетъ

нькоторого предѣла, сверхъ котораго излишекъ этихъ солей, если бы и образовался, то долженъ разложиться опять по закону диссоціаціи, слѣдовательно въ результатѣ вмѣсто первоначальныхъ двухъ солей, - въ растворѣ окажется 4 соли. Если бы мы смѣшали растворы не $NaNO_3$ и HCl, а KNO_3 и $NaCl$., то прогрессъ былъ бы точно такое же явленіе и въ результатѣ мы получили бы тѣ же самыя четыре соли. Отсюда мы заключаемъ, что при такихъ взаимодѣйствіяхъ нѣтъ какого нибудь опредѣленнаго направленія: реакція можетъ идти совершенно одинаково въ двухъ противоположныхъ направленіяхъ. Изъ ряда подобныхъ опытовъ Бертолле вывелъ такой законъ:

Если смѣшать двѣ какія нибудь соли, т.е съ совершенно произвольными кислотами и основаніями въ водныхъ растворахъ, то между ними происходитъ взаимодѣйствіе, которое однако не идетъ до конца а имѣетъ слѣдствіемъ такое распредѣленіе кислотъ и основаній этихъ солей, что въ результатѣ получаются одновременно четыре соли: двѣ первоначальныхъ и двѣ вновь образовавшихся.

Такой исходъ имѣетъ реакція между солями, растворимыми въ водѣ, во всѣхъ такихъ случаяхъ, когда вновь образующіяся соли также относятся къ водѣ какъ и первоначальныя, т.е когда онѣ также растворимы въ водѣ и также диссоціируютъ въ ней. Въ этихъ случаяхъ новыя соли рядомъ образовавшись, остаются въ водныхъ раство-

рась этого и делается возможным установление некото-
рого равновесія между первоначальными солями и вновь обра-
зовавшимися. Но если хотя одна изъ вновь образующихся
солей будетъ удаляться изъ среды, въ которой идетъ реакція,
т.е будетъ или улетучиваться или осаждаться вслѣдствіе
своей нерастворимости, то равновѣсіе дѣлается невозмож-
нымъ и распредѣленіе кислотъ и основаній не останавлива-
ется на какомъ на какомъ нибудь опредѣленномъ пунктѣ а
идетъ все дальше.

Формулируя все только что сказанное нами мы получимъ
слѣдующій второй законъ Бертолета, ограничивающій
дѣйствіе перваго закона Бертолета выведеннаго нами ран-
ѣе.:

**Если при взаимодѣйствіи двухъ солей, про-
исходящемъ всегда при смѣшеніи ихъ водныхъ
растворовъ, хотя одна изъ образующихся солей
такъ или иначе выдѣляется изъ раствора, то ре-
акція идетъ до конца въ сторону образованія
этой новой соли.**

Чтобы перевести $NaNO_3$ въ KNO_3 на нее дѣйствуютъ KCl,
въ водномъ растворѣ. При этомъ должны образоваться
четыре соли: $NaNO_3$, KCl, KNO_3, NaCl, потому что всѣ онѣ
растворимы въ водѣ, хотя и въ различной степени. Такъ
NaCl почти одинаково растворяется какъ въ горячей такъ и въ
холодной водѣ, а KNO_3 въ холодной значительно менѣе чѣмъ въ

горячей. KCl и $NaNO_3$ также более растворимы в горячей воде, чем в холодной, но гораздо легче чем KNO_3. Пользуясь неодинаковою растворимостью этих солей можно по закону Бертолета добыть KNO_3 обменным разложением $NaNO_3$ и KCl. Для чего смешивают горячие насыщенные растворы $NaNO_3$ и KCl и выпаривают, тогда выделяется NaCl, как наименее растворимая в горячей воде соль, и реакция идет в сторону образования его и KNO_3. Когда почти весь образовавшийся NaCl выделился и следовательно взаимодействие приостановится, то в следующей банке начнет выделяться KNO_3, что можно заметить по форме выделяющихся кристаллов. Тогда сейчас же сливают раствор в другой таз и сильно охлаждают. KNO_3 как мало растворимая в холодной воде, почти вся цела выкристаллизуется. Получим кристаллы KNO_3 которые заключают еще в себе некоторую примесь NaCl, чтобы легко очистить повторенной кристаллизацией.

Азотисто-кислый калий
KNO_2

получается сплавлением селитры со свинцом. Сплавленная селитра при дальнейшем повышении температуры выделяет кислород который и соединяется со свинцом, так что, ведя реакцию осторожно можно всю селитру перевести в KNO_2. Собственно говоря азотистокислый калий можно получить при плавлении чистой селитры, но при этом трудно получить чистую азотисто-калие-

вую соль, а всегда почти съ примѣсью ѣдкаго кали KHO. Азотнокислый калій легко расплывается въ воздухѣ.

Углекаліевая соль

K_2CO_3

поташъ, получается изъ золы наземныхъ растеній., Зола особенно изъ крапивы. Для добыванія поташа золу выщелачиваютъ водой. Насыщенный такимъ образомъ растворъ выпариваютъ и прокаливаютъ, послѣ чего получается бѣлая масса, которая и называется въ продажѣ поташемъ, но такой поташъ содержитъ только около 60% K_2CO_3. Примѣсей составляютъ преимущественно кремнекислыя соединенія калія, затѣмъ K_2SO_4 и KCl. Чтобы получить болѣе чистый поташъ его еще разъ растворяютъ въ маломъ количествѣ воды, при чемъ примѣси болѣе трудно растворимыя частью осѣдаютъ въ осадкѣ. Затѣмъ растворъ сливаютъ, выпариваютъ и получаютъ поташъ. Вполнѣ чистый углекислый калій получается прокаливаніемъ безъ доступа воздуха винного камня. сплавленную массу выщелачиваютъ водой и углекислый калій K_2CO_3 выкристаллизовываютъ изъ раствора. Болѣе чистый поташъ можно получить прокаливаніемъ кислой соли $KHCO_3$, которая получается пропусканіемъ черезъ крѣпкій растворъ поташа угольнаго ангидрида CO_2. При прокаливаніи кислой соли получается, вода, угольный ангидридъ CO_2 и углекислый калій K_2CO_3. Углекислый калій можно еще готовить изъ хлористаго калія по способу Леблана, подобно углекислому натру Na_2CO_3.

Углекислый калій K_2CO_3 - гигроскопиченъ и весьма хорошо растворяется въ водѣ; въ спиртѣ же не растворяется. Употребляется для обезвожи вания, особенно спиртовъ. При прокаливаніи до краснаго каленія углекислый калій плавится и улетучивается не разлагаясь. Употребляется главнымъ образомъ въ стекляномъ производствѣ.

Соединенія калія съ сѣрой.

Сѣроводородистый калій

$$KHS.$$

или **сульфогидратъ калія** получается пропусканіемъ сѣрнистаго водорода H_2S въ растворъ ѣдкаго кали KHO:

$$KHO + H_2S = KSH + H_2O$$

Выпаривая растворъ получимъ сѣроводородистый калій KSH въ кристаллахъ въ видѣ бѣлой массы.

Сѣрнистый калій

$$K_2S$$

получается въ видѣ темнокрасной расплывчатой массы, если къ раствору сѣроводороднаго калія еще прибавить ѣдкаго кали KHO,

$$KHS + KHO = K_2S + H_2O.$$

Кромѣ сѣрнистаго калія извѣстны еще слѣдующія соединенія калія съ сѣрой: K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5, получаемыя сплавленіемъ K_2S съ сѣрой, и носящія названіе, вслѣдствіе сходства ихъ внѣшняго вида съ печенью - **сѣрной печени.** Они расплываются на воздухѣ, причемъ издаютъ запахъ

сѣроводорода.

Соли калія окрашиваютъ безцвѣтное пламя въ фіолетовый цвѣтъ спектръ такого пламени характеризуется красной и фіолетовой линіями, находящимися другъ отъ друга на весьма значительномъ разстояніи.

Натрій

Na

23.

Натрій въ природѣ весьма распространенъ и встрѣчается преимущественно въ видѣ поваренной соли - NaCl. Металлическій натрій получается, подобно калію прокаливаніемъ тѣсной смѣси соды съ углемъ въ желѣзныхъ ретортахъ и собирается въ пріемникѣ подъ нефтью (вещество не содержащее кислорода) для предохраненія его отъ окисленія. Полученіе металлическаго натрія не представляетъ такихъ затрудненій, какія встрѣчаются при приготовленіи калія, такъ какъ во первыхъ температура возстановленія Na_2CO_3 ниже сравнительно съ возстановленіемъ K_2CO_3, а во вторыхъ металлическій Na трудно соединяется съ CO и слѣдовательно не представляетъ особенныхъ опасностей взрыва. Чистый металлическій натрій представляетъ блестящій серебристо-бѣлый металлъ, мягкій, какъ воскъ, при обыкновенной температурѣ въ сухомъ воздухѣ онъ быстро покрывается слоемъ водной окиси NaHO и тотчасъ тускнѣетъ; по внѣшнему виду и свойствамъ весьма подобенъ калію. Удѣльный вѣсъ его = 0,97. Плавится весьма легко при температурѣ кипѣнія

воды, а при температуре близкой краснокалильному жару, улетучивается, образуя безцвѣтные пары. Воду натрій разлагаетъ при обыкновенной температурѣ, но энергія разложенія меньше чѣмъ у калія, такъ что натрій при этомъ не загорается, а весьма быстро движется по водѣ въ видѣ шарика. Если же его остановить и удерживать на одномъ мѣстѣ, то происходитъ воспламененіе.

Соединенія натрія съ кислородомъ.

Съ кислородомъ натрій образуетъ три степени соединенія: недокисъ Na_4O - сѣрое воспламеняющееся вещество, перекисъ Na_2O_2 - желтовато-зеленое вещество получающееся аналогично съ соотвѣтственнымъ соединеніемъ калія. Окисъ Na_2O - бѣлое тѣло, которому соотвѣтствуютъ образуемыя натріемъ соли. Въ струѣ водорода Na_2O даетъ металлическій натрій. Всѣ три окисла съ водою даютъ ѣдкій натръ, но только Na_2O при этомъ прямо превращается въ гидратъ, другіе же окисли выдѣляютъ водородъ или кислородъ.

Ѣдкій натръ
NaOH.

получается совершенно подобно ѣдкому калію KOH: берутъ разжиженный, обыкновенно не болѣе какъ десяти-процентный растворъ соды и кипятятъ съ гидратомъ окиси кальція, при чемъ $CaCO_3$ получается въ осадкѣ, а ѣдкій натръ $NaOH$ въ растворѣ, который сливаютъ, очищаютъ выпариваніемъ, освобождаютъ отъ воды и отливаютъ въ палочки или куски

Едкій натръ притягиваетъ изъ воздуха влагу и угольный ангидридъ, расплываясь въ углекислый натръ Na_2CO_3, но потомъ высыхаетъ такъ какъ Na_2CO_3 не гигроскопично.

Едкій натръ NaOH на практикѣ получается, какъ побочный продуктъ, при приготовленіи соды по способу Леблана.

Едкій натръ NaOH послѣ испаренія раствора и сплавленія представляетъ бѣлую массу волокнисто-кристаллическаго строенія, довольно сходную съ ѣдкимъ кали., на воздухѣ сырѣетъ и съ сильнымъ нагрѣваніемъ растворяется въ водѣ. NaCl

Изъ солей натрія, какъ мы уже замѣтили, самой распространенной является каменная или поваренная соль NaCl. Она находится въ природѣ въ видѣ залежной каменной соли во многихъ мѣстностяхъ какъ то: въ Страссфуртѣ, въ Величкѣ и т.д. Кромѣ того поваренную соль добываютъ испареніемъ соленыхъ водъ морей и нѣкоторыхъ озеръ.

Это испареніе производится различными способами, смотря по удобствамъ, которыя представляютъ мѣстныя климатическія и географическія условія. Во всякомъ случаѣ первоначальное извлеченіе воды стараются производить безъ помощи огня. Въ жаркихъ странахъ испаряютъ воду изъ бассейновъ пользуясь естественнымъ тепломъ, въ холодныхъ же удаляютъ воду помощью вымораживанія и удаленія образующагося льда. Только тогда, когда растворъ достаточно сгущенъ её подвергаютъ выпариванію въ котлахъ на огнѣ. При извѣстной

крѣпости выкипяченаго раствора хлористый натрій будетъ выкристаллизовываться въ чистомъ видѣ. Это происходитъ во первыхъ вслѣдствіе большого его содержанія сравнительно съ другими солями, а во-вторыхъ выкристаллизовыванію значительно способствуетъ незначительное измѣненіе растворимости хлористаго натра при измѣненіи температуры растворителя. Остающійся послѣ выкристаллизовыванія чистой поваренной соли NaCl, растворъ содержитъ остатокъ хлористаго натра NaCl, нѣкоторыя соли кальція, магнія, калія и т.д. и называется маточнымъ разсоломъ.

Хлористый натрій NaCl кристаллизуется въ кубахъ и если кристаллизація производится при обыкновенной или нѣсколько высшей температурѣ то хлористый натръ NaCl кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды. Но если кристаллы образуются при низкой температурѣ (ниже 0°) то они могутъ содержать кристаллизаціонную воду, которую при повышеніи температуры до обыкновенной снова теряютъ. Иногда при испареніи растворовъ образуются кубики соли въ видѣ полыхъ четырехгранныхъ пирамидъ. Въ спиртѣ хлористый натръ NaCl почти совсѣмъ не растворимъ.

Кристаллы поваренной соли при нагрѣваніи растрескиваются, что зависитъ отъ того, что въ серединѣ куба находится маточный растворъ, который расширяясь разрываетъ кристаллъ. Удѣльный вѣсъ кристалловъ поваренной соли = 2,13.

Сѣрнокислый натръ

Na_2SO_4

или глауберова соль находится въ природѣ въ видѣ каменной сѣрно-натровой соли. Искусственно получается дѣйствіемъ сѣрной кислоты на каменную соль

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Она употребляется въ стекляномъ производствѣ, какъ матеріалъ доставляющій стеклу натръ. Но наибольшая ея часть идетъ для приготовленія соды. Въ медицинѣ употребляется какъ слабительное.

Въ водѣ сѣрнокислый натръ довольно легко растворяется, причемъ съ повышеніемъ температуры растворимость ея значительно увеличивается; такъ при повышеніи до 33° растворимость сѣрнокислаго натра Na_2SO_4 постепенно увеличивается. При дальнѣйшемъ же нагрѣваніи растворимость ея будетъ уменьшаться. Это явленіе объясняютъ тѣмъ, что при 33° сѣрнонатровая соль кристаллизующаяся съ 10 частицами воды, начинаетъ диссоціировать, причемъ съ повышеніемъ температуры она даетъ въ растворъ терять постепенно воду и выкристаллизовывается только съ одной частицей воды. Такая соль уже значительно менѣе растворима въ водѣ. На воздухѣ $Na_2SO_4 . 10H_2O$ вывѣтривается, теряя девять частей воды.

Сѣрнокислый натръ Na_2SO_4 принадлежитъ къ разряду солей, дающихъ пересыщенные растворы: если нагрѣть ее осто-

рожно, предохранивъ отъ соприкосновенія съ воздухомъ, до 33° и дать затѣмъ ей остыть то кристаллизаціи не произойдетъ не смотря на то, что температура будетъ ниже 33°. Но достаточно встряхнуть, чтобы кристаллизація произошла по всей массѣ, при этомъ выдѣлится столько тепла, что сосудъ разогрѣется.

Если нагрѣвать растворъ Na_2SO_4 съ сѣрной кислотой, то получается кислая сѣрнонатровая соль $NaHSO_4$.

Сѣрнистокислый натръ.

Na_2SO_3

и кислая сѣрнистокислая $NaHSO_3$ легче кристаллизуются, чѣмъ соотвѣтственныя соли калія, прочные ихъ и на воздухѣ не вывѣтриваются.

Сѣрноватистокислый натръ.

$Na_2S_2O_3$.

получается кипяченіемъ раствора сѣрнистонатріевой соли съ сѣрой:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Въ техникѣ получаютъ ее изъ содовыхъ остатковъ. Кристаллизуется она съ $5H_2O$.; при нагрѣваніи выдѣляетъ сѣру. Большіе прозрачные кристаллы этой соли легко растворяются въ водѣ, причемъ также можетъ легко образоваться и пересыщенный растворъ. Употребляется въ фотографіи для фиксированія негативовъ, вслѣдствіе способности растворять не разложившіяся отъ дѣйствія свѣта галоидныя соединенія серебра. Въ техникѣ

известна подъ названіемъ антихлора, такъ какъ соединяясь съ хлоромъ можетъ съ успѣхомъ примѣняться при бѣленіи полотна.

Азотнонатровая соль
$NaNO_3$

или чилійская селитра находится въ Чили въ большихъ залежахъ. Кристаллизуется въ коротких ромбоэдрахъ, похожихъ на кубъ почему и называется неправильно кубической селитрой; она легко растворима въ водѣ и гигроскопична, вслѣдствіе чего не употребляется прямо при приготовленіи пороха, а перерабатывается въ калійную селитру KNO_3 для различныхъ цѣлей.

Углекатровая соль
Na_2CO_3

или сода готовится изъ хлористаго натра $NaCl$. Самый распространенный способъ приготовленія соды это способъ открытый Лебланомъ.

Для полученія соды по этому способу сперва переводятъ хлористый натръ $NaCl$ въ сѣрнокислый натръ дѣйствуя на первую сѣрной кислотой, при чемъ, какъ побочный продуктъ получается довольно цѣнный матеріалъ- соляная кислота

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Полученную сѣрнонатровую соль Na_2SO_4 выщелачиваютъ, смѣшиваютъ съ углемъ и углекислой солью (мѣломъ) и подвергаютъ сильному прокаливанію. При этомъ

происходить слѣдующая реакція: сперва сѣрнонатріевая соль съ углемъ раскисляется образуя сѣрнистый натрій и углекислый газъ, что можетъ быть выражено уравненіемъ:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

полученный сѣрнистый натрій Na_2S вступаетъ въ двойное разложеніе со взятой углекъвестковой солью и даетъ сѣрнистый кальцій и соду.

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Если бы реакція шла только по написанному уравненію то CaS было бы трудно отдѣлить отъ соды, такъ какъ онъ тоже растворимъ въ водѣ, но на дѣлѣ процессъ происходитъ гораздо сложнѣе. Дѣло въ томъ что при жженіи вслѣдствіе сильнаго нагрѣванія происходитъ разложеніе избытка углекъвестковой соли $CaCO_3$ на углекислый газъ и окисъ кальція:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

которая тотчасъ же соединяется съ CaS и вѣроятно даетъ двойную соль, такъ называемый водный остатокъ содовый въ водѣ нерастворимый.

Особенно въ послѣднее время значеніе начинаетъ пріобрѣтать другой способъ полученія соды, основанный главнымъ образомъ на законѣ Бертолета, называемый **амміачнымъ**. Если въ насыщенный растворъ хлористаго натра $NaCl$ ввести амміакъ и избытокъ угольнаго ангидрида CO_2, то сперва образуется кислая углеамміачная соль $(NH_4)CO_3H$, которая

съ хлористымъ натріемъ NaCl реагируетъ по уравненію

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Эта реакція должна производиться на холоду, потому что $NaHCO_3$ растворима въ холодной водѣ менѣе всѣхъ остальныхъ солей и одна выдѣляется изъ раствора въ почти чистомъ видѣ. Прокаливаніемъ $NaHCO_3$ легко получить Na_2CO_3:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Маточный разсолъ, содержащій NH_4Cl обрабатывается. известковымъ молокомъ и выдѣляемый NH_3 опять идетъ на насыщеніе новаго количества NaCl. Точно также утилизируется выдѣляющійся при накаливаніи $NaHCO_3$, углекислый ангидридъ CO_2 и слѣдовательно нѣкоторые необходимые для полученія соды продукты не отбрасываются, а снова идутъ на производство совершая такимъ образомъ круговоротъ.

Этотъ способъ мало по малу вытѣсняетъ способъ Леблана и имѣетъ передъ нимъ нѣсколько важныхъ преимуществъ: онъ требуетъ меньше затраты топлива, не далъ трудно утилизируемаго и неудобнаго отброса и обходится безъ предварительнаго участія цѣнной сѣрной кислоты. Но за то при добываніи соды по способу Леблана, какъ побочный продуктъ получается цѣнная соляная кислота: поэтому этотъ способъ на практикѣ пока чаще употребляется Na_2CO_3 въ водѣ легко растворима и подобно Na_2SO_4, показываетъ аналогію при раствореніи, но только выраженную въ менѣе рѣзкой формѣ. Кристаллизуется она съ различнымъ количествомъ

кристаллизационной воды. При обыкновенной температуре из растворов выкристаллизовывается сода с 10 частицами H_2O. На воздухе $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ выветривается, теряя воду.

Кислая углекислая соль
$NaHCO_3$.

образуется из средней соли насыщением ее раствора углекислым газом. Она кристаллизуется без кристаллизационной воды; в воде труднее растворима, чем средняя соль. Отличается кроме того своей малой прочностью, даже при обыкновенной температуре, во влажном воздухе теряет CO_2 и переходит в среднюю соль. Если поместить в атмосферу CO_2 то кристаллы растворяются.

Все соли натрия, точно также как и калия, легко растворимы в воде, одна пиросурьмяная трудно растворима.

Литий
Li
7.

Литий довольно распространен в природе и находится в природе в нескольких минералах, между прочим в лепидолите содержится около 3% окиси лития. Кроме того присутствие его обнаруживали в золе некоторых растений которые извлекают литий из земли. Если внести табак в пламя горелки Бунзена, то спектральный анализ пламени покажет присутствие лития по характерным линиям. Металлический литий добывается из хлористого лития

электролизом. Для этой цели хлористый литий расплавляют и опускают в расплавленную массу электроды сильной гальванической батареи; на отрицательном электроде замечается образование шариков металлического лития.
Литий отличается замечательною легкостью. Удельный вес его = 0,56. Воду литий разлагает весьма энергично. По своим свойствам весьма сходен с натрием и только по некоторым солям отличается от него, приближаясь к барию и стронцию, например углекислая и фосфорно-кислая соли его в воде мало растворимы.

Аммоний
NH_4.

Разсматривая щелочные металлы, следует обратить внимание также на так называемый аммоний NH_4, который во многом весьма сходен со щелочными металлами; поэтому его относят к ним. В отдельном, чистом виде NH_4 не получен по причине легкой разлагаемости на аммиак и свободный водород:

$$NH_4 = NH_3 + H$$

но в виде амальгамы он некоторое время сохраняется, представляя воздушную массу. Для этой цели амальгаму натрия обливают крепким раствором нашатыря NH_4Cl причем аммоний NH_4 замещает натрий, образуя аммониевую амальгаму и выделяя натрий в виде хлориста-

го натра $NaCl$. При этой реакции выделяется некоторое количество водорода, который выделяется тем меньше, чем ниже температура. Водный раствор аммиака реагирует как бы гидрат описанного соединения аммония NH_4OH, но на самом деле такого соединения нет, так как оно тотчас разложилось бы на NH_3 и H_2O. Источниками аммония служат аммиак, получаемый как побочный продукт при получении светильного газа.

Рассмотрим некоторые важные соли аммония.

Хлористый аммоний
NH_4Cl

или нашатырь. Добывание хлористого аммония теперь исключительно производится из газовых вод, нейтрализуя их соляной кислотой и испарением. Образующийся продукт еще весьма нечист, почему для очищения его подвергают возгонке и получают в виде сплошной кристаллической массы, состоящей из правильных иголок, (состоящих как бы из пирамидок, хотя кристаллизуется в октаэдрах.) и в таком виде нашатырь поступает в продажу. Он легко растворяется в воде и кристаллизуется без кристаллизационной воды; при нагревании, не плавясь, переходит, отчасти диссоциируя. При дальнейшем нагревании (при 150°) он разлагается на аммиак NH_3 и хлороводород HCl, что доказывается изменением плотности паров. При 150° она

равна как разъ половинѣ частичнаго выса. Можно прямо доказать диссоціацію даже при температурѣ кипѣнія воды. Дѣйствительно при кипяченіи въ реторгѣ хлористаго аммонія NH_4Cl мы можемъ замѣтить въ ретортѣ явно кислую реакцію, что указываетъ на содержаніе выпавшей изъ наматыря HCl. а въ пріемникѣ щелочную отъ присутствія легче улетучивающагося амміака.

Изъ другихъ солей аммонія можемъ указать на

Сѣрнокислый аммоній

$(NH_4)_2SO_4$

получающійся насыщеніемъ сѣрной кислоты амміакомъ. Эта соль необыкновенно хорошо растворима въ водѣ, при нагрываніи разлагается на амміакъ NH_3, азотъ N, воду и выдѣляетъ сѣрнистокислую амміачную соль NH_4HSO_3. Кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды.

Углекислый аммоній

$(NH_4)_2CO_3$

получается перегонкой наматыря NH_4Cl съ углекислымъ кальціемъ $CaCO_3$, причемъ въ пріемникѣ образуется бѣлая кристаллическая масса углекислаго аммонія:

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3$$

Составъ продажнаго углекислаго аммонія представляетъ изъ себя какъ бы середину между средней $(NH_4)_2CO_3$ и кислой $(NH_4)HCO_3$ солями и называется полуторноугольнымъ аммоніемъ $(NH_4)_2CO_3.(NH_4)HCO_3$. Дѣло въ томъ,

что продажная соль содержит смесь кислого углекислого аммония с карбаминовой солью аммония $CO\begin{matrix}-NH_2\\-ONH_4\end{matrix}$ оно так и должно быть, так как если берутся нашатырь и сухой мел, то при этих условиях происходит выделение изв $CaCO_3$ углекислого газа а изв хлористого аммония NH_4Cl - аммиака, которые при взаимодействии и образуют аммиачную соль карбаминовой кислоты $CO\begin{matrix}-NH_2\\-ONH_4\end{matrix}$ кислой же соли при этом не образуется. Но обыкновенно мел содержит некоторое количество влаги, присутствие которой и обусловливает образование кислой соли, так что в конце концов обыкновенно имеют смесь из карбаминокислого аммония и кислой углеаммиачной соли. Что касается средней и кислой солей, то они могут переходить одна в другую, смотря по условиям. Средняя соль в сухом виде постепенно теряет аммиак и переходит в кислую, в водном же растворе более прочной оказывается средняя соль.

Сернистый аммоний

$(NH_4)_2S$

образуется в кристаллах если при низкой температуре пропускать сернистый водород H_2S в сосуд наполненный сухим аммиаком:

$$4NH_3 + 2H_2S = 2(NH_4)_2S$$

но при комнатной температуре происходит обратная

реакція т.е разложеніе $(NH_4)_2S$

Онъ представляетъ изъ себя безцвѣтное весьма нелетучее кристаллическое вещество, непріятнаго запаха и довольно сильно ядовитое. Въ водѣ сѣрнистый аммоній $(NH_4)_2S$ растворяется, причемъ отчасти разлагается при доступѣ кислорода воздуха на воду и сѣру, отчего растворъ принимаетъ желтую окраску, которая зависитъ отъ образованія сульфатовъ.

Сѣрнисто-водородный аммоній

$(NH_4)HS$

образуется подобно сѣрнистому аммонію $(NH_4)_2S$ но только при избыткѣ амміака:

$$NH_3 + H_2O = (NH_4)HS$$

это есть тоже безцвѣтная жидкость, которая на воздухѣ вскорѣ желтѣетъ.

Обѣ эти послѣднія соли аммонія употребляются въ лабораторіяхъ какъ реактивы.

Щелочно-земельная группа.

Къ металламъ этой группы принадлежатъ: Магній (Mg=24), кальцій (Ca=40), стронцій (Sr=87) и барій (Ba=137). Хотя по системѣ Менделѣева къ этой группѣ металловъ причисляется кромѣ упомянутыхъ еще цинкъ, кадмій, и ртуть, но если взять совокупность свойствъ мно-

ихъ соединений этихъ трехъ металловъ, то оказывается, что удобнее отнести ихъ къ другимъ группамъ.

Группа эта названа щелочно-земельной потому что съ одной стороны металлы составляющіе эту группу, по энергіи приближаются къ щелочнымъ металламъ и гидраты ихъ имѣютъ щелочно-основной характеръ, а съ другой стороны - большинство соединеній ихъ имѣютъ земистый видъ и входятъ въ составъ земной поверхности.

Металлы этой группы двухатомны и ихъ нормальныя соединенія съ кислородомъ соотвѣтствуютъ типу RO. Соотвѣтственно величинѣ атомныхъ вѣсовъ этихъ металловъ мы замѣчаемъ и нѣкоторую послѣдовательность въ свойствахъ ихъ солей и гидратовъ, такъ напримѣръ, если мы возьмемъ ихъ сѣрнокислыя соединенія, то окажется что наименѣе растворимыми изъ нихъ являются соединенія барія, напримѣръ сѣрнокислый барій $BaSO_4$ почти вовсе не растворимъ, затѣмъ слѣдуетъ сѣрнокислый стронцій $SrSO_4$, нѣсколько лучше растворимый; сѣрнокислый кальцій $CaSO_4$ значительно болѣе растворимъ въ водѣ. Что же касается магнія, то его сѣрнокислая соль хорошо растворима въ водѣ. Но если мы сопоставимъ гидраты окисей этихъ металловъ, то увидимъ, что ихъ растворимость также послѣдовательно измѣняется съ измѣненіемъ ихъ атомнаго вѣса, но толь-

но обратно сравнительно съ сѣрнокислыми соединениями. Здѣсь уже наименѣе растворимымъ является гидратъ окиси магнія, а наиболѣе растворимымъ - гидратъ окиси барія, а стронцій по общему характеру занимаетъ среднее мѣсто между баріемъ и кальціемъ. Если же разсматривать относительную прочность этихъ двухъ металловъ, то окажется, что наиболѣе прочною почти вовсе нерастворимою является углебаритовая соль, затѣмъ соли стронція, кальція и наконецъ магнія, которыя углекислыя соли весьма легко распадаются. Относительно хлористыхъ и азотнокислыхъ солей этихъ металловъ можно сказать, что хотя онѣ всѣ и растворимы въ водѣ, но въ степени растворимости ихъ замѣчается такая нѣкоторая постепенность какъ и сѣрнокислыхъ солей только менѣе рѣзко выраженная.

Общій же характеръ этихъ металловъ выражается въ значительной трудности растворенія большинства ихъ соединеній. Самымъ распространеннымъ и извѣстнымъ металломъ этой группы является кальцій и съ него мы начнемъ ихъ описаніе.

Кальцій

Ca

40

Въ природѣ кальцій встрѣчается въ громадныхъ коли-

чествах и является самым распространенным из всех известных нам металлов. Соединения его находятся в изобилии везде, начиная от образования целых масс земной геологических формаций земли, кончая скелетом всех животных. Металлический кальций получается подобно натрию, электролизом его хлористого соединения; причем получается он в виде металла желтого цвета, обладающего значительным блеском, который сохраняется в сухом воздухе. Удельный вес = 1,58. Он хорошо разлагает воду при обыкновенной температуре и во влажном воздухе окисляется, хотя не так быстро, как натрий.

Кислородные соединения кальция

Кальций окисляясь кислородом воздуха образует:

Окись кальция

CaO

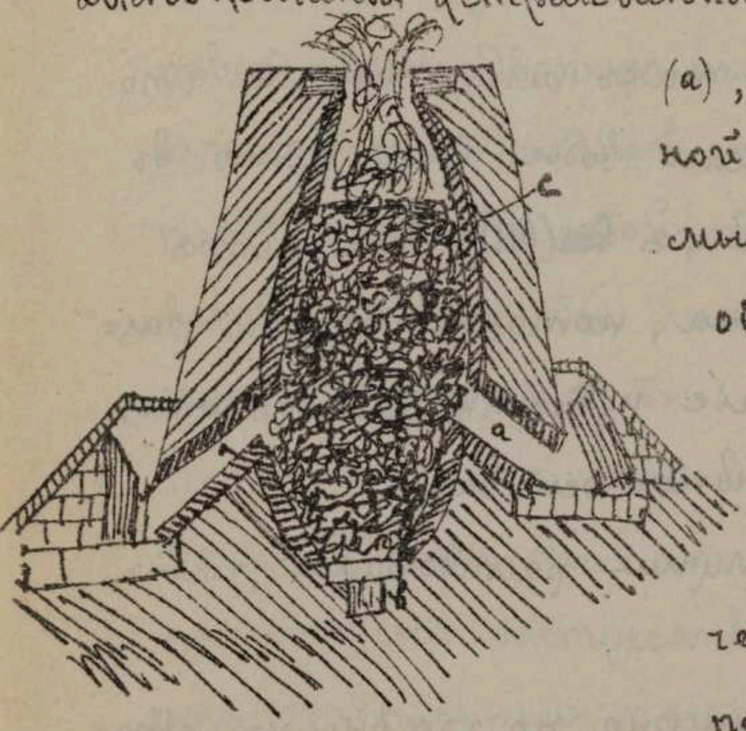
так называемую известь, всем известное вещество употребляемое для многих целей. Она в природе в свободном состоянии не встречается, а обыкновенно соединяется с кремнеземом и находится также в виде углекислой (известняк или мрамор) и сернокислой (гипс) солей. Обыкновенно известь добывают разложением нечистых известковых соединений в печах и мы опишем рациональный и употребляющийся способ добывания CaO из углекислого его соединения.

При накаливании углекислый кальций разлагается по уравнению:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Если обжигание производить в замкнутом пространстве, то выделяющийся угольный ангидрид CO_2 не удаляется, давление увеличивается и приходится температуру держать весьма высокую. Но если угольный ангидрид CO_2 свободно удаляется, то температура разложения может быть значительно понижена и бывает даже ниже красного каливного жара.

Для обжигания устраивают каменную печь с топками с боку, (а), лазом внизу для выгребания обожженной окиси кальция ~~выжу~~. CaO (в) и самым яйцеобразным мысталь обжигания (с) которое сверху засыпается углекислой известью $CaCO_3$. Продукты сгорания свободно удаляются из обжигаемой массы через открытое верхнее отверстие печи. Такие печи действуют непрерывно ибо снизу можно постоянно выгребать CaO а сверху засыпать в печь новую порцию неразложенного известняку.



Полученная после обжигания известь сохраняет вид тех кусков, которые подвергались накаливанию, потому что связь частиц не нарушается. На воздухе же куски из-

вести распространяется вследствіе поглощенія воды и углекислоты.

Примѣненія извести весьма разнообразны и самое большое ея количество идетъ на изготовленіе цементовъ. соединяютъ ими кирпичныя и каменныя кладки. Для этой цѣли окисъ кальція CaO подвергаютъ дѣйствію воды, какъ говорятъ „гасятъ" при чемъ получается гидратъ окиси кальція, называемый гашеной или пѣлкой известью.

$$CaO+H_2O = Ca(OH)_2$$

При этой реакціи отдѣляется такъ много тепла что вода нагрѣвается до кипѣнія. Если воды было взято въ избыткѣ, то гидратъ окиси кальція $Ca(OH)_2$ получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, который будучи разболтанъ въ водѣ носитъ названіе известковаго молока, представляющаго изъ себя сильное основаніе.

Въ холодной водѣ пѣлкая известь лучше растворима, чѣмъ въ горячей.

Примѣненіе пѣлкой извести обширно. но главнымъ образомъ она идетъ на приготовленіе цементовъ. Эти послѣдніе вообще раздѣляются на гидравлическіе и воздушные.

Гидравлическій застываетъ на воздухѣ, но особенно хорошо подъ водой, гдѣ онъ превращается въ столь твердое вещество, что его съ трудомъ разбиваютъ. Воздушный цементъ состоитъ изъ гашеной извести смѣшанной съ

песком и служит для склеивания кирпичей. Эта масса затвердѣваетъ на воздухѣ отъ двухъ причинъ. и, хотя она твердой никогда не бываетъ, но все-таки по крѣпости не уступаетъ кирпичу. Одна изъ причинъ затвердѣванія цемента состоитъ въ притягиваніи цементомъ углекислоты CO_2 изъ воздуха и превращается въ известнякъ CaO_3 и такъ какъ смѣсь занимаетъ тотъ же объемъ, что и происходитъ уплотненіе. Второй причиной затвердѣванія цемента является присутствіе песка. Онъ играетъ въ процессѣ затвердѣванія двоякую роль. Дѣло въ томъ, что если цементъ изготовлять изъ одной извести, то кирпичи не связывались бы плотно между собой, такъ какъ при затвердѣваніи известь заняла бы меньше мѣста и въ склеенномъ мѣстѣ образовались бы трещины, такъ что она вовсе бы не произвела того склеиванія камней, какого старается достигнуть. Песокъ же смѣшанный съ известковымъ тѣстомъ, препятствуетъ растрескиванію, такъ какъ известь связываетъ отдѣльныя песчинки другъ съ другомъ и образуетъ одну связную массу. Но кромѣ этой механической роли песокъ играетъ гораздо болѣе важную - химическую роль. Известь, являясь сильнымъ основаніемъ, начинаетъ дѣйствовать на песокъ, причемъ образуется силикатъ, который и служитъ склеивающимъ веществомъ, образуя прочное тѣло.

Образованіе силикатовъ играетъ преобладающую роль и

въ гидравлическихъ цементахъ. Въ составъ этихъ послѣднихъ входитъ глина и на глину известь дѣйствуетъ легче, чѣмъ на песокъ. Эти цементы готовятся или просто обжиганіемъ известняка, если онъ содержитъ извѣстное количество глины или же обожженный известнякъ смачиваютъ съ глиной и снова обжигаютъ. Всѣ вообще гидравлическіе цементы совершенно затвердѣваютъ только лишь подъ водой.

Хлористый кальцій

$CaCl_2$

получается какъ побочный продуктъ при многихъ химическихъ производствахъ: напримѣръ, при приготовленіи амміака изъ нашатыря и извести. Въ водѣ хлористый кальцій $CaCl_2$ хорошо растворимъ и весьма гигроскопиченъ. При раствореніи въ водѣ и кристаллизаціи концентрированныхъ водныхъ растворовъ, хлористый кальцій $CaCl_2$ выкристаллизовывается въ видѣ большихъ шестигранныхъ призмъ съ частицами воды. Изъ растворовъ нагрѣтыхъ до 200° выдѣляются кристаллы хлористаго кальція съ двумя частицами воды. и представляютъ пористую массу, которая употребляется для сушенія газовъ. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры и эта послѣдняя кристаллизаціонная вода удаляется, получающаяся соль плавится и нѣкоторая часть ея съ остаткомъ воды разлагается по уравненію:

$$CaCl_2 + H_2O = 2HCl + CaO.$$

Получающаяся при красномъ каленіи плавящаяся масса прозрачная при остываніи затвердѣваетъ въ полупрозрачную массу кристаллическаго сложенія, способную жадно поглощать влагу всякаго тѣла и употребляется для высушиванія газовъ. При раствореніи кристаллическаго хлористаго кальція $CaCl_2$ въ водѣ, температура сильно понижается; если же смѣшать еще со снѣгомъ, то понижение температуры дойдетъ до -50°.

Фтористый кальцій

$CaFl_2$

въ природѣ встрѣчается въ видѣ минерала, плавиковаго шпата употреблявшагося уже въ глубокой древности, какъ плавень при выплавкѣ рудъ. Фтористый кальцій въ небольшомъ количествѣ находится въ золѣ растеній, въ костяхъ и главнымъ образомъ въ эмали зубовъ. Нерастворимъ въ водѣ и слабыхъ кислотахъ, кристаллизуется въ правильной системѣ — кубы или октаэдры или же ихъ комбинаціи — и обладаетъ весьма характернымъ свойствомъ флуоресцировать при нагрѣваніи.

Бромистый и іодистый кальцій сходны съ хлористымъ кальціемъ.

Сѣрнокислый кальцій

$CaSO_4$

или сѣрнощелочковая соль встрѣчается въ природѣ въ двоякомъ видѣ: въ видѣ водянаго соединенія съ двумя частями воды, $CaSO_4.2H_2O$.

она наиболъе распространена и носитъ названіе гипса, и кромѣ того въ видѣ безводной соли $CaSO_4$, называемой ангидридомъ. Если осторожно обжигать гипсъ, то онъ теряетъ воду и образуетъ алебастръ, который имѣетъ большое примѣненіе въ практикѣ; такъ его употребляютъ для лѣпныхъ работъ, ибо онъ будучи смѣшанъ съ водою, даетъ жидкое тѣсто легко принимающее всѣ формы. Это тѣсто вскорѣ затвердѣваетъ, что происходитъ оттого, что гипсъ лишенный воды но обладающій способностью соединяться съ ней, вступаетъ въ соединеніе съ водою и получается кристаллическій $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Гипсъ легче растворяется въ холодной водѣ чѣмъ въ горячей и всего лучше при 36°. При накаливаніи до 200° теряетъ способность соединяться съ водой.

Углекислый кальцій

$CaCO_3$.

находится въ природѣ въ различныхъ видахъ, какъ то: мѣлъ, мраморъ, известковый шпатъ и т. д.

Мѣлъ представляетъ собою осадокъ рѣдковѣкъ маленькихъ животныхъ. и является продуктомъ довольно чистымъ.

Мраморъ тоже состоитъ изъ углекислаго кальція и представляетъ собою или безцвѣтное твердое вещество, или же бываетъ окрашенъ въ различные цвѣта отъ присутствія окисей желѣза, мѣди, или угля и т.д.

Иногда углекислый кальцій $CaCO_3$ встрѣчается въ кристал-

лическомъ 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 углекислый кальцій $CaCO_3$ иногда кристаллизуется въ формахъ ромбоэдрической системы и носитъ названіе известковаго шпата. Если этотъ шпатъ въ чистомъ видѣ, то называется исландскимъ шпатомъ, который совершенно прозраченъ и представляетъ хорошій примѣръ двойного преломленія. Въ другой формѣ онъ является въ ромбической системѣ и называется арагонитомъ. Искусственно можно получить углекислый кальцій $CaCO_3$ дѣйствіемъ углекислаго газа на водный растворъ окиси кальція, въ видѣ аморфнаго осадка, который при кипяченіи воды можетъ ~~быть~~ перейти въ кристаллическую массу.

Въ чистой водѣ углекислый кальцій $CaCO_3$ нерастворимъ но въ присутствіи угольнаго ангидрида CO_2 растворяется съ образованіемъ кислой соли, чѣмъ собственно и объясняется образованіе накипи въ котлахъ при кипяченіи воды.

Дѣло въ томъ, что въ водѣ, содержащей нѣкоторое количество CO_2, часть углекислой извести $CaCO_3$ растворяется, но при нагрѣваніи и выпариваніи воды угольный ангидридъ улетучивается, а слѣдовательно и углекислый кальцій $CaCO_3$ выпадаетъ изъ раствора, образуя кристаллическую

кую массу, отлагающуюся на стенках сосудов в виде накипи. В природе большое количество углекислого кальция $CaCO_3$ образуется сталактиты и сталагмиты, получающиеся испарением воды, содержащей вследствие присутствия углекислого ангидрида CO_2, значительное количество углекислого кальция $CaCO_3$.

Углекислый кальций $CaCO_3$ встречается постоянно во всех растениях и животных; он, как главная составная часть, входит в яичную скорлупу, раковины, жемчуг, и кораллы.

Сернистый кальций

CaS

можно получить восстановлением гипса углем при прокаливании. Он растворяется в воде с образованием сульфогидрата кальция и окиси его. Весьма замечательно свойство сернистого кальция CaS, также сернистого стронция и бария - фосфоресцировать, испуская в темноте довольно яркий свет.

На основании этого приготовляют светящиеся краски сплавлением углекислой извести $CaCO_3$ с серой

Кремнекислый кальций

$CaSiO_3$.

есть тело кристаллическое и довольно трудноплавкое; в природе встречается в виде волластонита.

Барій
Ba
137.

Барій встрѣчается въ природѣ довольно часто въ видѣ сѣрнокислой соли $BaSO_4$, называемой тяжелымъ шпатомъ. рѣже встрѣчается въ видѣ углекислаго барія $BaCO_3$ называемаго витеритомъ. эти два минерала служатъ для добыванія другихъ соединеній барія. Для всѣхъ соединеній барія характерно то, что они отличаются большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, отчего и произошло названіе барія.
Природный сѣрнокислый барій служитъ для полученія солей барія; для этого его прокаливаютъ съ углемъ, причемъ онъ возстановляется въ сѣрнистый барій BaS, который обработкой соляной кислотой можно перевести въ хлористый барій $BaCl_2$ и т.д.
Металлическій барій мало извѣстенъ и получается въ видѣ металлическаго порошка, электролизомъ расплавленнаго хлористаго барія $BaCl_2$.
Для полученія барія существуетъ еще и другой способъ, который состоитъ въ томъ, что на амальгамѣ натрія дѣйствуютъ горячимъ растворомъ хлористаго барія $BaCl_2$. Получается барієвая амальгама, потому что натрій вытѣсняетъ барій. Для удаленія избытка натрія эфирную амальгаму сни-

смѣшиваютъ съ водой и потомъ ихъ накаливаютъ ее пл.е барієвую амальгаму въ струю водорода, чтобы удалить всю ртуть.

Барій - металлъ свѣтло-желтаго цвѣта. Удѣльный вѣсъ его = 3,6.

Кислородныя соединенія барія.

съ кислородомъ барій даетъ два соединенія - окисъ барія BaO и перекисъ BaO_2.

Окисъ барія.

BaO.

представляетъ собой некристаллическую массу и получается прокаливаніемъ азотно-кислаго барія.

Окисъ барія BaO энергично соединяется съ водой, такъ что служитъ обезвоживающимъ средствомъ. Продуктомъ соединенія окиси барія BaO съ ней является гидратъ окиси барія $Ba(OH)_2$ который растворяется въ водѣ (баритовая вода) и при выпариваніи раствора выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ съ 8 частицами кристаллизаціонной воды; при нагрѣваніи теряетъ кристаллизаціонную воду, но гидратную такимъ образомъ отдѣлить нельзя.

Перекисъ барія

BaO_2

получается при нагрѣваніи окиси барія въ струю кислорода до 300-400° и представляетъ бѣлый порошокъ

При растворении перекиси бария въ соляной кислотѣ получается перекись водорода H_2O_2 и если къ этому раствору прилить баритовой воды, то выдѣляется уже чистая перекись бария BaO_2

Сѣрнокислый барій

$BaSO_4$

встрѣчается въ природѣ въ ромбическихъ призмахъ въ видѣ тяжелаго шпата. Искусственно готовится изъ солей барія осажденіемъ ихъ сѣрной кислотой. Такой осадокъ представляетъ отличную бѣлую краску, такъ какъ $BaSO_4$ сѣрнокислый барій очень проченъ и не измѣняется отъ вліянія атмософерного воздуха. Щелочи и слабыя кислоты на сѣрнокислый барій $BaSO_4$ не дѣйствуютъ.

Хлористый барій

$BaCl_2$

есть первый продуктъ при обработкѣ баритовыхъ рудъ. Онъ хорошо растворимъ въ водѣ, на воздухѣ не расплывается, чѣмъ отличается отъ хлористаго магнія кальція и стронція; въ безводномъ спиртѣ не растворяется.

Азотнокислый барій

$Ba(NO_3)_2$

довольно трудно растворимъ въ водѣ и кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды. Употребляется для приготовленія бенгальскихъ огней, такъ какъ онъ

при горѣніи окрашиваетъ пламя въ зеленый цвѣтъ.

Углекислый барій

$BaCO_3$

встрѣчается въ видѣ блестящихъ ромбическихъ кристалловъ. и осаждается углещелочными солями изъ растворовъ баріевыхъ солей, въ видѣ былаго мелкаго порошка. При высокомъ жарѣ онъ плавится, отдавая углекислый ангидридъ CO_2.

Стронцій

Sr

87.

Стронцій встрѣчается въ природѣ рѣже барія въ видѣ сѣрнокислой соли, которая называется целестиномъ. и углекислой, называемой стронціанитомъ., $SrCO_3$.
Морская вода и нѣкоторые источники содержатъ небольшія количества соединеній стронція. Сѣрнокислый стронцій, подобно сѣрнокислому барію, употребляется для полученія его растворимыхъ солей,
Металлическій стронцій можно получать, электролизомъ, изъ расплавленнаго хлористаго соединенія. Онъ имѣетъ желтовато-бѣлый цвѣтъ. Удѣльный вѣсъ его = 2,54. Онъ очень похожъ на кальцій.

Окисъ стронція.

SrO

или стронціанъ, сходна съ окисью барія BaO и по-

получается, подобно ему, прокаливанием азотнокислой соли. Она энергично соединяется с водой и образует водную окись стронция $Sr(OH)_2$ которая при прокаливании разлагается, подобно гашеной извести. В горячей воде гидрат окиси стронция $Sr(OH)_2$ довольно хорошо растворима и кристаллизуется в виде $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ при охлаждении. Раствор ея обнаруживает сильную щелочную реакцию и едок.

Хлористый стронций

$SrCl_2$

легкорастворяется в воде и спирте, притягивает влагу и при этом расплывается.

Азотнокислый стронций

$Sr(NO_3)_2$

получается растворением углекислой соли в азотной кислоте, легко растворяется в воде, кристаллизуется из теплых растворов в безводных октаэдрах, а из холодных растворов в призмах с гексагональными частицами воды. Имеет применение в пиротехнике для (крашения) получения фейерверочного огня.

Магний

Mg

24

Магний весьма распространен в природе и по-

чти всюду сопровождает кальций. Он находится в морской воде в виде сернокислой и хлористой солей и частью в углекислой, но эта последняя будучи растворима, и то довольно трудно, лишь в воде содержащей угольный ангидрид CO_2 выделяется в виде осадка, и, осаждая на дно, образует пласты. Далее, магний находится в виде минералов доломита двойная соль углекислого магния $MgCO_3$ и кальция. $CaCO_3$, и магнезита (сравнительно чистый углекислый магний $MgCO_3$.

Металлический магний получается восстановлением хлористого магния $MgCl_2$ металлическим натрием при сплавлении в закрытых тиглях. На практике обыкновенно вместо хлористого магния $MgCl_2$ берут менее летучую двойную соль хлористого магния и натрия. $MgCl_2 . NaCl$

$$MgCl_2 . NaCl + 2Na = Mg + 3NaCl.$$

Сплавленную массу затем выщелачивают водой и для окончательной очистки полученный порошкообразный магний подвергают перегонке при бълокалильном жаре.

Магний имеет серебряно-бълый цвет. Удельный вес его = 1,75. Плавится магний при темно-красно каливном жаре, а при ярко-красном перегоняется, сухой воздух на него почти не действует, на влажном же

онъ медленно окисляется; воду при обыкновенной температуре не разлагаетъ.
Зажженный на воздухе онъ горитъ ярким бѣлым пламенем, весьма богатым ультрафіолетовыми лучами, на чем основано его примѣненіе въ фотографіи для искусственнаго освѣщенія. Онъ очень ковокъ и тянучъ, почему изъ него легко приготовляютъ проволоки и ленты, а въ этомъ послѣднемъ видѣ онъ чаще и находитъ примѣненіе въ практикѣ.
Для того, чтобы предохранить магній отъ дѣйствія воздуха, его часто сплавляютъ съ небольшимъ количествомъ цинка.

Окись магнія

MgO

магнезія, получается легкимъ прокаливаніемъ гидрата окиси магнія $Mg(OH)_2$ или магнезита $MgCO_3$
Окись магнія MgO представляетъ изъ себя бѣлый неплавящійся порошокъ, который употребляется въ медицинѣ подъ именем жженой магнезіи (magnesia usta).
Если къ раствору мѣднѣевой соли прилить ѣдкаго кали, то образуется бѣлый аморфный осадокъ водной окиси магнія. $Mg(OH)_2$, который при нагрѣваніи отдаетъ воду и превращается въ магнезію.

Гидратъ окиси магнія $Mg(OH)_2$ въ водѣ растворяется весьма трудно и показываетъ слабую щелочную реакцію.

Хлористый Магній
$MgCl_2$

получается растворѐніемъ окиси MgO или углекислой соли въ соляной кислотѣ, при выпариваніи этого раствора на воздухѣ происходитъ разложеніе раствора, именно соляная кислота улетучивается и остается гидратъ окиси:

$$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl.$$

Но если къ раствору прибавить нашатыря то получается двойная соль $MgCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$, которая можетъ быть получена и высушена безъ разложенія. При прокаливаніи сухого остатка нашатырь улетучивается при температурѣ краснаго каленія. и остается безводный хлористый магній въ видѣ расплавленной кристаллической массы была цѣнна жадно поглощающей влагу воздуха и расплывающаяся хлористаго магнія $MgCl_2$, какъ уже сказано, находится въ морской водѣ, въ соляныхъ источникахъ и въ видѣ карналита въ Страссфуртѣ, откуда собственно и получается. кристаллизуется онъ съ 6г. воды.

Сѣрнокислый магній

$MgSO_4$

находится въ Страссфуртскихъ залежахъ подъ именемъ кизерита $MgSO_4.H_2O$., въ морской водѣ въ соляныхъ источникахъ, а также въ видѣ горькой или англійской соли, эпсолійской имѣющей состава $MgSO_4.7H_2O$ и употребляющейся въ медицинѣ какъ слабительное. Сѣрнокислый такъ же какъ и хлористый магній способенъ давать со щелочными металлами двойныя соли, напр. $MgSO_4.K_2SO_4.6H_2O$. въ которыхъ сѣрнокислая соль щелочнаго металла какъ бы замѣщаетъ одну частицу воды.

Вывѣтриваясь на воздухѣ, а также при нагрѣваніи сѣрнокислый магній $MgSO_4.7H_2O$ теряетъ воду до $1H_2O$, которую освобождаетъ лишь при нагрѣваніи до 240°. Этимъ свойствомъ обладаютъ и другіе металлы, дающіе съ сѣрной кислотой соли состава RSO_4, какъ то: Zn, Ni, Co. Fe, (закисныя.) и Cu.

Послѣднюю часть воды въ $MgSO_4.7H_2O$ и замѣняютъ соли щелочныхъ металловъ, доказательствомъ чему служитъ то обстоятельство, что двойныя соли легко отдаютъ всю кристаллизаціонную воду. Сѣрно-магніевая соль, кристаллизующаяся съ 7 частицами воды, гораздо легче растворима въ водѣ нежели $MgSO_4.H_2O$.

Углекислый магній

$MgCO_3$.

получается осажденіемъ какой нибудь соли магнія углекислыми щелочами, при чемъ замѣчается образованіе объемистаго осадка, состоящаго изъ основной соли $MgCO_3 . 4Mg(OH)_2$ при этомъ часто выдѣляется ангидридъ угольной кислоты. Чистый же углекислый магній $MgCO_3$. можно получить искусственно, растворяя магнезитъ въ водѣ, содержащей угольный ангидридъ CO_2 и нагрѣвая затѣмъ растворъ вслѣдствіе чего угольный ангидридъ CO_2 выдѣляется, а углекислый магній $MgCO_3$, въ видѣ кристалловъ отлагается, но въ такомъ видѣ углекислый магній $MgCO_3$ менѣе проченъ, чѣмъ естественный и легко переходитъ въ основную соль.

Кремнекислый магній.

встрѣчается въ природѣ въ смѣси съ желѣзомъ въ видѣ минерала **серпентина** употребляющагося для изготовленія статуэтокъ, подсвѣчниковъ и т.п. а также въ довольно чистомъ видѣ - **морская пѣнка**, идущая для выдѣлки мундштуковъ.

Аллюминій

Al

27,04

Аллюминій въ свойствахъ нѣкоторыхъ соединеній схо-

день съ металлами второй щелочно-земельной группы и наибольшее сходство проявляется между ними и берилліемъ.

Въ природѣ аллюминій весьма распространенъ и большею частью встрѣчается въ видѣ силикатовъ, какъ то: полевого шпата: глины и т. д. но кромѣ того онъ попадается въ видѣ довольно чистой безводной окиси Al_2O_3, образуя драгоцѣнные камни: сапфиръ, окрашенный въ синій цвѣтъ окисью кобальта; рубинъ - краснаго цвѣта, какъ предполагаютъ окиси хрома; корундъ - въ кристаллическомъ видѣ, весьма чистый; въ смѣси же съ желѣзомъ образуетъ наждакъ.

Полученіе металлическаго аллюминія есть дѣло самое современное, способовъ полученія въ настоящее время безконечное множество; они, такъ сказать, родятся почти ежедневно, на изобрѣтенія эти постоянно берутся патенты, и способы эти держатся въ секретѣ, такъ что трудно сказать какой изъ современныхъ способовъ наиболѣе радикальный, поэтому мы ограничимся здѣсь, только систематическимъ описаніемъ его полученія, именно:

Металлическій аллюминій получается, подобно магнію, дѣйствіемъ металлическаго натра на хлористый аллюминій $AlCl_3$. Но такъ какъ безводный хлористый аллюминій получить еще труднѣе, чѣмъ хлорис-

тый магній $MgCl_2$, то поэтому на практикѣ берутъ двойную соль его съ хлористымъ натріемъ NaCl.

Онъ представляетъ серебряно-бѣлый блестящій и ковкій металлъ. Удѣльный вѣсъ его = 2,6., такъ что онъ принадлежитъ къ легкимъ металламъ.

Сплавъ алюминія съ мѣдью, такъ называемая алюминіевая бронза, представляетъ собою весьма цѣнный матеріалъ, такъ какъ она весьма хорошо отливается, заполняя всѣ углубленія формы, легко плавка, отличается большою твердостью, эластичностью, прочностью и сравнительной легкостью, почему и употребляютъ эту бронзу на приготовленіе пружинъ и коромыселъ чувствительныхъ вѣсовъ.

Совершенно чистый алюминій во влажномъ воздухѣ не окисляется и сохраняетъ свой блескъ чѣмъ и приближается къ благороднымъ металламъ. Въ разбавленной соляной кислотѣ онъ легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода, въ сѣрной - лишь только крѣпкой, съ выдѣленіемъ SO_2 а въ азотной кислотѣ вовсе не растворяется.

Въ водныхъ растворахъ щелочей алюминій растворяется весьма энергично съ выдѣленіемъ водорода, причемъ образуются алюминаты:

$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H.$$

Окись алюминія

Al_2O_3

Съ кислородомъ алюминій образуетъ одну степень окисленія Al_2O_3 - окись алюминія или глиноземъ, который намъ уже говорили, встрѣчается въ природѣ въ довольно чистомъ видѣ. Искусственно окись алюминія Al_2O_3 получается прокаливаніемъ гидрата окиси, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, плавящагося въ безцвѣтную стекловидную массу только въ пламени гремучаго газа. Въ кислотахъ кристаллическій глиноземъ нерастворимъ, аморфный растворяется только при нагрѣваніи

Гидратъ окиси алюминія

$Al_2(OH)_6$

получается изъ солей алюминія осажденіемъ ихъ щелочами или амміакомъ въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, легко растворимаго въ кислотахъ; послѣ накаливанія гидратъ становится нерастворимымъ въ кислотахъ, но если его сплавить съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ $KHSO_4$ (при высокихъ температурахъ выдѣляется сѣрную кислоту, что онъ переходитъ въ сѣрнокислый алюминій $Al_2(SO_4)_3$ растворимый не только въ кислотахъ но и въ водѣ. Гидратъ окиси алюминія легко растворяется въ водѣ, образуя алюминаты.

Алюминатомъ вообще называется гидратъ оки-

си аллюминія $Al_2(OH)_6$, если въ послѣднемъ водородъ замѣстить одноатомнымъ металломъ; К. Na. и т.д. Сообразно этому и получаютъ названія: - аллюминатъ натрія, аллюминатъ калія и т.д.

Хлористый аллюминій

Al_2Cl_6

получается при нагрѣваніи аллюминія въ струѣ хлора. На практикѣ же добываніе хлористаго аллюминія ведется, подобно хлористому бору, и кремнію. т.е берутъ безводную окись аллюминія, смѣшиваютъ её съ мелкоистолченнымъ углемъ, смачиваютъ какой-нибудь органической жидкостью - масло льняного, и т.д. формуютъ изъ полученной тѣстообразной массы шарики и прокаливаютъ ихъ въ струѣ хлора. при чемъ Al_2Cl_6 возгоняется въ прозрачныхъ кристаллахъ. На воздухѣ хлористый аллюминій притягиваетъ влагу и растекается. Изъ растворовъ хлористый аллюминій Al_2Cl_6 выкристаллизовывается съ частицами воды, но безводнаго хлористаго аллюминія изъ этихъ кристалловъ получить нельзя ибо хлористый аллюминій $Al_2Cl_6.4H_2O$ разлагается на соляную кислоту и окись аллюминія.

Хлористый аллюминій даетъ двойныя соли съ хлористымъ натріемъ NaCl и хлористымъ каліемъ KCl.

Бромистый и иодистый алюминий

Al_2Br_6 и Al_2I_6

весьма сходны съ хлористымъ алюминіемъ; они такъ же летучи, но передъ возгонкой плавятся.

Фтористый алюминій

Al_2F_6.

встрѣчается въ видѣ двойной натровой соли и называется кріолитомъ. Въ водѣ фтористый алюминій Al_2F_6 нерастворимъ, чѣмъ и отличается отъ другихъ галоидныхъ соединеній. Онъ не растворимъ въ крѣпкихъ кислотахъ.

Сѣрнокислый алюминій

$Al_2(SO_4)_3$

получающійся растворѐніемъ гидрата окиси алюминія $Al_2(OH)_6$ въ сѣрной кислотѣ, на практикѣ чаще его получаютъ напрѣваніемъ глины съ сѣрной кислотой, причемъ находившіяся въ глинѣ кремнеземныя соединенія выдѣляются въ осадокъ, а сѣрнокислый алюминій $Al_2(SO_4)_3$ остается въ растворѣ, изъ котораго эта соль и выщелачивается. Въ водѣ сѣрнокислый алюминій $Al_2(SO_4)_3$ хорошо растворяется и изъ раствора выдѣляется въ видѣ перламутровыхъ гибкихъ кристалловъ съ 18 частицами воды.

„Квасцы"

Сернокислый алюминий двойная сернокислая соль H_2SO_4 двойную соль $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$, носящую название квасцов, имеющих применение в красильном деле, но в последнее время для этой цели стали употреблять чистый сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3$

Применение это основано на способности гидрата алюминия образовывать с различными красящими веществами окрашенные осадки, называемые лаками, употребляющимися в красильном деле для окраски тканей, и для составления различных красок, например: акварельных, масляных и т.д. Так если к раствору какой либо соли глинозема прибавить органических красок, например, кампешевого дерева, крапповых красок и т.п. органических красящих веществ и потом прибавить щелочи, так чтобы глинозем, окрашенный этими красящими веществами, которая сами по себе в воде растворимы.

Это показывает что глинозем способен соединяться с красильными началами и такое соединение водою не разлагается. Краски тогда стано вятся нерастворимыми в воде, т.е как бы покрытыми лаком, отчего и получили эти осадки название лаков.

Для окрашивания тканей на практике протравливают их алюминиевыми соединениями и затем опускают в красящие растворы.

То что касается квасцов, то они получаются обработкой квасцового камня, представляющего основную соль алюминия, соединенную с сернокалиевой солью, но чаще приготовляют их обработкой глины серной кислотой и потом совместной кристаллизацией с сернокислым калием.

Квасцы в воде легко растворяются при том в горячей воде значительно больше и выделяются из растворов в виде прозрачных октаэдров с 24 частицами воды. Замечательно что в полных октаэдрах квасцы выделяются в тех же случаях, если раствор содержит свободную серную кислоту. В случаях же щелочного раствора квасцы получаются в кубах. Средние же растворы дают комбинации куба и октаэдра.

Существует целый ряд квасцов, в которых калий замещен аналогичными ему металлами, как то: натрием, аммонием лития, и т.д. Сер можно заместить ее аналогами: селеном, теллуром, а алюминий можно заменить: железом, хромом и т.д.

Гидратъ окиси алюминія представляетъ на столько слабое основаніе, что онъ не способенъ реагировать съ слабыми кислотами и образовывать средніе соли, такъ напримѣръ не извѣстны его углекислыя соли при обыкновенныхъ условіяхъ, но при низкихъ температурахъ онъ все-таки можетъ быть полученъ. Углекислыя соли другихъ металловъ, а также сѣрнистый аммоній осаждаютъ прямо гидратъ.

Кремнекислый алюминій.

весьма распространенъ въ природѣ и входитъ въ составъ нѣкоторыхъ минераловъ, какъ то: полевой шпатъ и т.д. Въ чистомъ видѣ онъ представляетъ глину, которая обыкновенно бываетъ окрашена окислами, преимущественно желѣза, въ различные цвѣта. Совершенно же чистый кремнекислый алюминій называется каолиномъ или фарфоровой глиной, встрѣчающейся сравнительно рѣдко залежами. Въ видѣ былого весьма тонкаго порошка.

Если чистую глину смѣшать съ водой, такъ чтобы получилась тѣстообразная масса, и затѣмъ прокалить, то получается твердое пористое огнеупорное тѣло, способное противостоять дѣйствію многихъ реагентовъ. Въ виду такихъ качествъ основано употребленіе глины на изготовленіе различныхъ издѣлій; тѣстообразную массу глины формуютъ, такъ какъ она весьма пластична и затѣмъ обжигаютъ, при чемъ происходитъ значительное сжатіе объема, при которомъ въ случаѣ нечистой

глины нередко происходит даже растрескивание.
Кромѣ того такія издѣлія являются настолько пористыми, что не могутъ удерживать жидкости. Для устраненія въ случаѣ надобности этихъ свойствъ, напримѣръ при изготовленіи чистаго фарфора, глину смѣшиваютъ съ мелко раздробленнымъ полевымъ шпатомъ и часто даже прибавляютъ нѣсколько мыла и мелкаго кварцеваго песку, которые плавятся при обжиганіи, заполняютъ поры и образуютъ полупрозрачную массу. Съ этой же цѣлью обожженные пористые сосуды покрываютъ глазурью изъ полевого шпата; пористая масса всасываетъ воду и покрывается слоемъ порошка, который превращается въ глазурь послѣ вторичнаго обжиганія. Фарфоровыя сосуды имѣютъ большое примѣненіе при химическихъ работахъ, такъ какъ глазурь не разрушается кислотами.

Ультрамаринъ.

Изъ соединеній алюминія нужно еще упомянуть о чрезвычайно замѣчательномъ красивомъ веществѣ ультрамаринѣ или **лазуревомъ камнѣ**, который представляетъ собою соединеніе кремнекислаго алюминія съ сѣрой и натріемъ. Онъ встрѣчается въ природѣ въ кристаллахъ правильной системы, отчасти безцвѣтныхъ, отчасти окрашенныхъ въ различные: зеленые, синіе, фіолетовые цвѣта. Они при прокаливаніи

становится мягковым и приобретает весьма яркий синий цвет; причина появления которого еще пока не выяснена, хотя полагают, что он зависит от содержания серистых соединений. Искусственно ультрамарин приготовляется следующим образом: глину смешивают с серой, содой и углем и подвергают прокаливанию в закрытых тиглях без доступа воздуха, причем получается зеленая масса, которую обрабатывают водой, смешивают с серой и вновь прокаливают, но только уже при доступе воздуха. Тогда замечается переход зеленого цвета в синий. В таком виде ультрамарин употребляется, как яркая синяя краска в живописи и для печатания тканей. При действии на него кислот он обесцвечивается выделяя сероводород H_2S.

Хромъ.

Cr.

52,4

Хромъ отличается от алюминия способностью давать с кислородом не одну степень окисления.

Соединения этого металла мало распространены и не встречаются в природе в больших количествах; главнейшая его руда - это хромистый железняк $Cr_2O_3.FeO = Cr_2FeO_4$, изоморфный с магнитным железня-

ломъ $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 . FeO$. Ръже попадается красная свинцовая руда $PbCrO_3$.

Почти всѣ соединенія хрома окрашены въ яркіе цвѣта и многія изъ нихъ употребляются въ краснивомъ искусствѣ.

Съ кислородомъ хромъ даетъ три степени окисленія: закисъ CrO, окисъ Cr_2O_3, и ангидридъ хромовой кислоты CrO_3.

Кромѣ этого предполагаютъ еще существованіе такого соединенія CrO_2, но вслѣдствіе своей непрочности, въ свободномъ видѣ не было получено, такъ какъ всѣ соединенія хрома типа CrO_2, легко окисляясь переходятъ въ довольно прочныя окисныя соединенія хрома. Закисъ хрома CrO имѣетъ только одну соотвѣтствующую соль - $CrCl_2$. Обыкновенно же большинство солей хрома имѣютъ составъ, соотвѣтствующій окиси. Хромовый ангидридъ не даетъ солей съ кислотами, а реагируетъ съ основаніями, образуя соли, по составу соотвѣтствующія двухъ-основной хромовой кислотѣ H_2CrO_4. но такой кислотѣ въ свободномъ состояніи неизвѣстно. Обработка хромистаго желѣзняка ведется для полученія солей хромовой кислоты, а не окиси хрома. Для этой цѣли хромистый желѣзнякъ прокаливаютъ со щелочами на воздухѣ, причемъ измолотый хромистый же-

смѣсями прокаливаютъ со щелочами на воздухѣ, причемъ измельченный хромистый желѣзнякъ поглощаетъ кислородъ воздуха, окисляясь въ хромовый ангидридъ. $Cr O_3$, который соединяясь со щелочью образуетъ хромово-щелочныя соли.

Металлическій хромъ можно получить возстановленіемъ окиси хрома, но хромъ тугоплавокъ и потому болѣе удобный способъ состоитъ въ возстановленіи хлорнаго хрома металлическимъ натріемъ, при чемъ къ смѣси прибавляютъ цинка, въ которомъ растворяется получающійся металлическій хромъ. Изъ такого раствора цинкъ удаляется азотной кислотой, которая на хромъ не дѣйствуетъ, хромъ же остается въ видѣ сѣраго кристаллическаго порошка. Плавится металлическій хромъ, лишь при очень высокой температурѣ застывая при охлажденіи въ твердую весьма плотную массу. Сѣрная и соляная кислоты растворяютъ его съ выдѣленіемъ водорода, на воздухѣ не измѣняется, при накаливаніи же сгораетъ въ окисл. $Cr_2 O_3$.. Водой разлагается при накаливаніи.

Хлористый хромъ.

$CrCl_2$

Кромѣ окиси хрома, какъ мы уже упомянули извѣстны хлористый хромъ $CrCl_2$, который получается при на-

гревании хлорного хрома Cr_2Cl_6 в струе водорода причем выделяется хлороводород и хлористый хром $CrCl_2$, представляющий собою белое кристаллическое тело, легко растворимое в воде, что сопровождается значительным нагреванием и образованием голубой жидкости, способной чрезвычайно легко поглощать кислород воздуха и переходить тогда в соединение окиси хрома.

Щелочи из раствора хлористой соли осаждают гидрат закиси хрома.

Гидрат хрома

$$Cr_2(OH)_6$$

осаждается из растворов солей окиси хрома действием едких щелочей в виде объемистого сине-зеленого осадка, который легко растворяется в избытке едкого кали и натра зеленым цветом. При кипячении щелочного раствора снова выделяется гидрат.

Если из нормального гидрата $Cr_2(OH)_6$ выделить одну часть воды, то получается низшая степень соединения $Cr_2O(HO)_4$, которая употребляется как зеленая краска.

Окись хрома

$$Cr_2O_3$$

получается при накаливании гидрата окиси хрома

$Cr_2(OH)_6$ в виде темнозеленого порошка.

$$Cr_2(OH)_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Прямо тоже окись хрома получается в виде зеленого порошка, если накалить хромовый ангидрид

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$$

Прокаленная окись хрома почти не растворима в кислотах. Она окрашивает кремневые сплавы в изумрудный цвет и употребляется поэтому в стекляннном и фарфоровом производствах.

Свежеосажденный гидрат окиси хорошо растворим в кислотах, но если же его прокаливать, то получается окись уже не растворимая в кислотах. В избытке щелочи он растворяется с зеленым цветом, в аммиаке же с приятным розовым цветом.

При прокаливании двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ с борной кислотой, получается борнокислый калий и хромовая кислота, которая восстановляется в окись ярко зеленого цвета и которая идет под названием **гиннетовой зелени**, вследствие своей прочности на воздухе и способности противостоять химическим реагентам, на приготовление зеленых красок, так его замешивают в мыльную, которая под вли-

нѣкоторыхъ воздуха измѣняетъ свой цвѣтъ и кромѣ того отличается ядовитостью.

Хлорный хромъ

Cr_2Cl_6

въ безводномъ состояніи получается, подобно хлорному алюминію, накаливаніемъ окиси хрома съ углемъ въ струѣ хлора. Она возгоняется и получается въ красивыхъ фіолетовыхъ пластинкахъ, трудно растворимыхъ въ водѣ и переходящихъ въ растворъ зеленаго цвѣта только послѣ продолжительнаго кипяченія съ водой, изъ которой кристаллизуется въ зеленыхъ иглахъ состава $Cr_2Cl_3.6H_2O$. Изъ водного хлористаго хрома простымъ испареніемъ безводнаго получить нельзя, такъ какъ при этомъ происходитъ разложеніе на хлороводородъ и окись хрома.

Сѣрнокислый хромъ.

$Cr_2(SO_4)_3$

получается раствореніемъ окиси хрома въ сѣрной кислотѣ.

Если кристаллы сѣрнокислаго хрома растворить въ водѣ, то получается растворъ фіолетово-голубого цвѣта который при нагрѣваніи переходитъ въ зеленый. Переходъ этотъ сопряженъ съ нѣкоторымъ изме-

нет цвет. Так, если к фиолетовому раствору прибавить спирта, то получается кристаллический зеленый осадок, между тем, как зеленый раствор этого осадка не дает. Если же осадок или фиолетового раствора нагреть, то он переходит в аморфный. Причина различной окраски еще не выяснена. Некоторые приписывают зеленый цвет образованию основных солей, другие - существованию различных степеней гидратации.

Из сернокислой соли хрома, прибавляя его к сернокислым калием K_2SO_4 можно получить квасцы, составленные по типу алюминиевых. $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ в которых также на место калия и серы могут быть поставлены другие металлы и металлоиды.

На практике для приготовления их растворяют двухромокалиевую соль в слабой серной кислоте и в такой раствор пропускают сернистый газ. Высшая степень окисления хрома носит характер кислоты и они преимущественно употребляются на практике, например в красильном производстве.

Кроме хромового ангидрида CrO_3, есть еще одна степень окисления Cr_2O_7, которая получена в виде голубых кристалликов при действии перекиси водорода на раствор хромовой кислоты. Хотя Cr_2O_3 есть кислотный

ангидрид, но соответствующей ему кислоты, коей мы уже говорили нестойкими. Что же касается солей этой кислоты, то они получены и на практике часто употребляются. Состав солей хромовой кислоты аналогичен с солями серной кислоты, например, соль калия выражается так K_2CrO_4 и с ними изоморфны.

Исходным материалом получения солей хромовой кислоты служит хромовый железняк $FeO.Cr_2O_3$, который при накаливании со щелочами весьма легко поглощает кислород, причем окись хрома переходит в CrO_3, а этот последний как кислотное вещество соединяется со щелочью и дает легко растворимую щелочную соль.

При этом вся масса окрашивается в желтый цвет и получается средняя соль K_2CrO_4, кристаллизующаяся в ромбической системе без кристаллизационной воды. Если на такой раствор соли подействовать серной кислотой, то вытесняется из K_2CrO_4 часть хромового ангидрида CrO_3 и соединяется с оставшейся K_2CrO_4 образуя в растворе двухромокислый калий $K_2Cr_2O_7$, называемый на практике хромпиком и представляющийся после выпаривания в крупных желто-красных безводных кристаллах трехклиномерной системы, весьма постоянных на воздухе.

На соль $H_2Cr_2O_7$ можно смотреть как на соль дихромовой кислоты, соответствующей по составу извѣстной намъ пиросѣрной кислотѣ. $H_2S_2O_7$

Хотя удѣльный вѣсъ хрома и равняется 6,8. но онъ однако же не причисляется къ тяжелымъ металламъ, что происходитъ вслѣдствіе проявленія имъ замѣтныхъ металлическихъ свойствъ.

Хромовый свинецъ.

Свинцовая соль хромовой извѣстная болѣе подъ именемъ **хромовало свинца** употребляется какъ краска желтаго цвѣта Въ самородномъ состояніи соль эта образуетъ рудуу краснаго цвѣта. Всѣ краски хромоваго свинца извѣстны подъ именемъ **кроновъ**.

Тяжелые или рудные металлы.

До сихъ поръ мы разсматривали металлы удѣльный вѣсъ которыхъ, исключая хрома, не превышаетъ 6. и такіе металлы мы называли легкими.

Теперь же перейдемъ къ группѣ металловъ, удѣльный вѣсъ которыхъ болѣе шести. Такіе металлы встрѣчаются въ природѣ въ видѣ различныхъ рудъ, имѣющихъ постоянный составъ и представляющихъ собою или окиси, напримѣръ, желѣзо, марганецъ и. т. д. или сѣр-

чистыя соединенія - свинецъ, мѣдь, желѣзо и т.д. или же наконецъ, рѣдкія соли, какъ напримѣръ галлій состоящій изъ смѣси углекислаго и кремнекислаго цинка.

Начнемъ разсмотрѣніе этой группы съ сходственныхъ между собою четырехъ металловъ: желѣза (Fe = 56), марганца (Mn = 55) кобальта (Co) и никкеля (Ni) атомные вѣса которыхъ выражаются числами близкими 59. Не смотря на близость атомныхъ вѣсовъ, сходство между ними весьма тѣсное. Для нихъ извѣстны двѣ степени окисленія, - закисное MO и окисное M_2O_3. Для желѣза окисныя соединенія являются наиболѣе прочными, для марганца они менѣе прочны, чѣмъ закисныя, а для никкеля и кобальта они будутъ уже не прочны, почему эти металлы и встрѣчаются только въ закисныхъ соединеніяхъ. Для нѣкоторыхъ изъ этихъ металловъ извѣстна еще третья степень окисленія MO_3, напримѣръ для желѣза FeO_3, называется желѣзной кислотой извѣстна лишь въ видѣ солей. Въ частности для марганца извѣстно еще соединеніе называемое марганцовымъ ангидридомъ. Mn_2O_7.

Желѣзо.

Fe

56

Желѣзо въ природѣ очень распространено и самой распро-

странённой рудой является FeS_2 железный колчедан, который не годится для выделки железа, потому что не существует еще дешевого способа для удаления серы, а примесь серы и фосфора придаёт металлу хрупкость; затем бо́льшая руда также не годится для приготовления железа, тоже как она по видимому органического происхождения и вследствие этого опять также содержит серу и фосфор. Далее идут магнитный железняк Fe_3O_4 встречающийся большими массами, как например на Урале гора Благодать, состоящая сплошь из магнитного железняка; и гигантский сидерит $FeCO_3$.

Эти руды уже дают железо хорошаго качества. В чистом виде железо встречается очень редко и это только в камнях космического происхождения.

Обыкновенный способ добывания металлов из руд сводится на восстановление окиси углем, так, что если руда не представляет уже готовой окиси, то её стараются перевести обжиганием или иным способом в один из окислов. Переработка кислородных руд железа в металлическое железо по существу весьма просто, потому что окиси железа при сильном накаливании с углем, водородом, окисью углерода и другими вос-

становляющими веществами, взятыми въ убытокъ, легко возстановляется. Но дѣло усложняется тѣмъ, что желѣзо въ жару, развиваемомъ горѣніемъ угля не плавится а потому не отдѣляется отъ тѣхъ механическихъ примѣсей, которыя находятся вмѣстѣ съ желѣзною рудою. Такимъ образомъ невозможно было бы добывать большія массы желѣза дешевымъ образомъ потому что послѣ каждаго возстановленія необходимо было бы очищать тѣ приборы въ которыхъ накаливалась руда съ углемъ. Это устраняется имѣющимъ весьма важнымъ для практики свойствомъ желѣза: оно способно при высокой температурѣ соединяться съ небольшимъ количествомъ, отъ 2 до 5% углерода и тогда даетъ чугунъ, способный уже легко плавиться въ жару, развиваемомъ горѣніемъ угля въ воздухѣ, поэтому металлическаго желѣза прямо изъ руды не получается, образуется только черезъ дальнѣйшую переработку. Чугунъ первый же продуктъ, извлекаемый изъ руды, есть чугунъ. Сплавленная масса его располагается въ печи, – подъ шлаками, т. е сплавившимися въ жару печи рудными примѣсями.

Если бы эти рудныя примѣси не плавились, то онѣ загромоздили бы печь въ которой производится выплавка руды, тогда невозможно было бы непрерывное продолженіе выплавки чугуна, требовалось бы

периодически охлаждать и снова нагревать печь, а следовательно напрасно тратить топливо, а потому при производстве чугуна стремятся получить всю каменистую подмесь, сопровождающую руду в виде сплавленной массы или шлака.

С углеродом железо дает два соединения, которые собственно не представляют настоящих химических соединений, так как железо не растворяет углерод в каком либо определенном количестве, а может содержать его, как мы уже говорили, от 2 до 5%. Соединения железа с ~~кремнием~~ углем, носят название стали и чугуна, смотря по содержанию угля и по способу приготовления: в чугуне кроме угля содержится еще некоторое большое количество кремния серы и фосфора. Сталь содержит несколько меньше количество углерода (от 1 до 2%.) и для приготовления ее кроме чугуна употребляют два способа: способ Бессемера и тигельный.

Первый способ, названный по имени изобретателя Бессемерованием, состоит в том, что в расплавленный чугун, помещенный в особых больших грушевидных сосудах, приготовленных из огнеупорной глины и железа, пропускают сильный ток воздуха, вследствие чего углерод и кремний окисляются и получается мягкое железо, которое превращается в сталь при-

бавленіемъ чугуна.

По спектру выдуваемаго пламени судятъ о концѣ окисленія.

Второй способъ - пудлингованіе заключается въ томъ, что расплавленный чугунъ подвергаютъ въ отражательномъ или пламенномъ печахъ дѣйствію струи воздуха. Расплавленная масса покрывается при этомъ вскорѣ слоемъ окиси; тогда её переворачиваютъ, и перемѣшиваютъ желѣзными шестами. Во время этого перемѣшиванія она цѣпляетъ отъ образованія тугоплавкаго желѣза. Вслѣдствіе возстановленія окиси желѣза углемъ, и наконецъ собирается въ комокъ, называемый крицею. Углеродъ въ продолженіе этого процесса выдѣляется въ видѣ окиси углерода; кремній окисляется въ кремневую кислоту, соединяющуюся съ окисью желѣза въ шлакъ; сѣра и фосфоръ также окисляются. По затвердѣваніи массы можно судить о концѣ окисленія.

Химически чистое желѣзо получается пропусканіемъ водорода надъ накаленною окисью желѣза въ видѣ чернаго порошка, загорающагося на воздухѣ. Плавится оно въ пламени гремучаго газа и по остываніи представляетъ собою серебряно-бѣлый, мягкій, ковкій, тягучій и ковкій металлъ. При накаливаніи бывалого каленія такое желѣзо предварительно размягчается, такъ что лег-

ко может ковается и сваривается. Удельный вес его = 7,24. Железо сильно притягивается магнитом, при накаливании теряет это свойство, но при охлаждении вновь приобретает. Как чугун, так и сталь проявляют не всегда одинаковые свойства, что зависит от того, медленно или быстро они были охлаждены из расплавленного состояния. Медленно охлажденный чугун обладает мягкостью, серым цветом, неполною растворимостью в кислотах; он оставляет при действии кислот осадок графита, выделяет водород; такой чугун называют серым или мягким.

Это есть обыкновенная форма, в которой употребляется чугун для отливки разнообразных предметов, потому что в этом состоянии чугун не столь хрупок, как в виде белого чугуна, быстро охлажденного, не оставляющего после растворения частиц графита, а выделяющего углерод, в нем содержащийся в виде углеродистых водородов. Подобно этому различается сталь, быстро охлажденная - закаленная и медленно охлажденная мягкая. В химическом отношении этих двух видов стали проявляется такая же разница, как и в описанных видах чугуна, т.е мягкая, растворяясь в кислотах, выделяет водород, а закаленная - водород в смеси с углеводородами. При нескольких разах повторяющемся закаливании и отпускании сталь теряет

свойство закаливаться.

Во всякихъ разбавленныхъ кислотахъ даже въ уксусной железо выдѣляетъ водородъ. Исключеніе составляетъ лишь крѣпкая азотная кислота - она не растворяетъ железа и даже напротивъ - побывавъ въ ней, железо теряетъ свойство растворяться въ другихъ кислотахъ и получается такъ называемое пассивное железо. Объясняется такое явленіе образованіемъ на поверхности тонкаго слоя окиси, нерастворимой въ кислотахъ - особая модификація окиси железа. Сухой воздухъ на железо не дѣйствуетъ; на влажномъ же оно покрывается слоемъ ржавчины, представляющей собою гидраты различнаго состава и, кромѣ того, содержащей слѣды амміака, причины содержанія котораго пока неизвѣстны. Въ водѣ не содержащей воздуха, железо также не измѣняется. Хорошо отполированное железо можетъ долгое противостоять окисленію во влажномъ воздухѣ, но какъ скоро появится ржавчина, то она распространяется не только по поверхности но проникаетъ и внутрь массы, что объясняется тѣмъ, что железо и ржавчина составляютъ между собою гальваническую пару. Съ кислородомъ железо даетъ двѣ степени окисленія: закисъ Fe_2O и окисъ Fe_2O_3 Солей соотвѣтствующихъ: такъ Fe_3O_4 и Fe_2O_3 мало изучены.

Закисные соединения.

Закись железа

FeO

получается при накаливании гидрата закиси в виде черного порошка; в чистом виде она мало изучена, так как жадно поглощает кислород и переводится в высшую степень окисления Fe_2O_3.

Гидрат закиси

$Fe(OH)_2$

получается в виде бурого осадка, если к раствору совершенно чистой закисной соли прилить щелочи, то он быстро изменяет цвет, переходя сперва в темно-зеленый, что объясняется образованием промежуточной степени окисления Fe_3O_4 называемой магнитной окисью, и затем в бурый гидрат окиси. Из солей закиси чаще употребляется

Сернокислое железо

$FeSO_4$

или железный купорос, получающийся растворением окислов в серной кислоте, но на практике для этой цели берут обыкновенно железные отбросы, главную массу которых составляют ржавчина. При действии серной кислоты, выделяемый железом водород восстановляет окисные соединения железа

въ закиси. и послѣдняя, реагируя съ кислотой даетъ $FeSO_4$

Другимъ источникомъ полученія служитъ желѣзный колчеданъ FeS_2 который предварительно обжигаютъ на воздухѣ, при чемъ одинъ атомъ сѣры улетучивается, соединяясь съ кислородомъ въ SO_2, а на остающійся FeS дѣйствуютъ сѣрной кислотой, получается сѣроводородъ и сѣрно кислое желѣзо $FeSO_4$ Оставленный на воздухѣ FeS поглощаетъ кислородъ и также переходитъ въ $FeSO_4$.

Желѣзный купоросъ представляетъ, какъ и всѣ соли закиси желѣза блѣдно зеленоватаго цвѣта кристаллы, производящіе въ растворѣ почти нейтральное окрашиваніе. Кристаллизуется въ моноклинической системѣ съ 7 частицами воды и изоморфенъ съ $MgSO_4$.

Изъ 7 частицъ воды шесть онѣ выдѣляетъ легко выпариваніемъ на воздухѣ, а послѣднюю частицу выдѣляетъ лишь при разложеніи; на этомъ основано полученіе нордгаузенской сѣрной кислоты. Онъ легко растворяется въ водѣ; употребляется въ крахмальномъ дѣлѣ для дубленія кожъ, и какъ дезинфекцирующее средство исключительно въ ветеринарѣ.

Послѣднее его примѣненіе объясняется тѣмъ, что онъ связываетъ газы: амміакъ и сѣроводородъ (NH_3 и H_2S), выдѣля-

ляющіеся при гніеніи экскрементовъ.; это съ одной стороны, съ другой же стороны, они дѣйствуютъ уничтожающимъ образомъ на мѣдныя, такъ какъ осѣрдяющаяся отъ амміака закись желѣза, вслѣдствіе своей непрочности, окисляется, привлекая кислородъ и, образуя окись, которая въ свою очередь отъ дѣйствія сѣроводорода вновь раскисляется, выдѣляя кислородъ, который и убиваетъ мѣдныя.

Желѣзный купоросъ съ сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ способенъ давать двойныя соли изъ которыхъ замѣчательна его двойная соль съ $(NH_4)_2SO_4$.

..... $Fe(SO_4)(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$. отличающаяся большою прочностью на воздухѣ въ сравненіи съ другими солями закиси.

Вообще же закисныя соединенія непрочны и легко переходятъ на воздухѣ въ соединенія окиси, а эти послѣднія подъ вліяніемъ водорода или сѣроводорода могутъ быть опять возстановлены въ закисныя.

Хлористое желѣзо.

$FeCl_2$

получается при дѣйствіи сухого хлороводорода на накаленное до красна желѣзо. Оно при обыкновенной температурѣ легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется съ 4. ч. воды.

При высушиваніи $FeCl_2 . 4H_2O$ разлагается на HCl и закись желѣза которая переходитъ въ окись.

Сернистое железо

FeS.

получается осаждением сероводорода из закисных солей железа в присутствии щелочи. Если осадить сероводородом окисную соль, то осаждается тоже FeS ибо сероводород возстановляет соли окиси в щелочном растворе.

Окисные соединения.

Окись железа

Fe_2O_3

находится в природе в виде различных минералов, как то: железный блеск, красная железная руда или кровавик и т.д. Искусственно получается прокаливанием гидрата, а также, как побочный продукт при приготовлении нордгаузенской серной кислоты в виде бурого порошка идущего для полировки стекла и металлических предметов, и как краска мумія идущая на масляныя краски.

Гидрат окиси железа

$Fe_2(OH)_6$

получается в виде объемистаго желто-бураго осадка при осаждении щелочами солей окиси железа. При кипячении такой раствор уплотняется, теряет пай воды и дает гидрат состава $Fe_2O.(OH)_4$

Бакинская руда представляет подобный же состав $Fe_2(OH)_4 Fe_2O_3$. При высушивании и прокаливании $Fe_2(OH)_6$ сначала легко выделяет воду а затем в некоторый момент как бы загорается т.е выделяет некоторое количество тепла и получающаяся окись становится нерастворимой в кислотах. Уплотненный гидрат $Fe_2O(OH)_4$ после долгого кипячения бывает также частью нерастворимым в кислотах.

Подобными модификациями гидратов окиси объясняется выше упомянутая пассивность железа. При кипячении средней уксуснокислой соли железа происходит расщепление ея на гидрат окиси железа нерастворимый в уксусной кислоте и свободную уксусную кислоту, остающуюся в растворе. Таким же свойством обладает и уксусная соль алюминия, почему эти соли железа и алюминия употребляются в качественном анализе для отделения их.

Магнитный железняк.

Fe_3O_4

представляет собою с химической стороны закись окись железа Fe_2O_3FeO. встречается в природе в виде руды окристаллизованной в правильные октаэдры имеющие синевато черный цвет. Механ-

тивенным путем получается при пропускании во-
дяных паров, через накаленное железо. Представ-
ляет естественный магнит.

Железная кислота

в свободном состоянии не получена, если же сплавить
окись железа с селитрою или же пропускать хлор че-
рез раствор едкого кали, в котором находится во-
дный раствор окиси железа, то образуется железно-
калиева соль K_2FeO_4 в кристаллизовывающаяся в
видь красных призм. Она легко растворяется в
воде, этот красный раствор скоро разлагается вода-
ляя кислород и водную окись железа.

Синеродистыя соединения железа.

Синеродистыя соединения железа имеют на
практике большое применение особенно в кра-
сильном деле. Если какую нибудь соль железа о-
саждать цианистым калием, то сначала полу-
чается белый синеющий осадок цианистого
железа $FeCy_2$ который в избытке цианистого
калия растворяется давая двойную соль состава
$FeCy_2 . 4KCy$ носящую название желтой кровяной
соли. На практике желтая соль приготовля-

ется изъ органическихъ азотистыхъ остатковъ, и цианистаго желѣза. Для этой цѣли органическіе остатки, какъ то: обрѣзки кожи, роговъ, копытъ, и т.п. смѣшиваютъ съ поташемъ и цианистымъ желѣзомъ и подвергаютъ накаливанію въ желѣзныхъ сосудахъ. При накаливаніи органическіе остатки разлагаются при чемъ выдѣляющіеся азотъ и углеродъ въ присутствіи поташа образуютъ KCN, а сѣра, которая содержится въ бѣлковыхъ веществахъ, соединяется съ желѣзомъ образуя FeS. Сплавленную массу оставляютъ стоять нѣкоторое время въ продолженіи котораго происходитъ реакція: сѣрнистое желѣзо и ціанистый калій вступаютъ въ двойной обмѣнъ съ образованіемъ синеродистаго желѣза и H_2S, что видно изъ уравненія:

$$FeS + 2KCy = FeCy_2 + K_2S$$

Получающееся $FeCy_2$ съ избыткомъ KCy соединяется въ желтую соль, которую и выщелачиваютъ водой. Изъ раствора она кристаллизуется въ плоскихъ кристаллахъ съ $3H_2O$. Она не подходитъ подъ типъ обыкновенныхъ двойныхъ солей такъ какъ въ ней совершенно исчезаютъ характерныя свойства составляющихся ее солей: въ ней нельзя уже открыть желѣза обыкновенными реактивами на закись

желтую, тогда также KCy становится неразличимым и явления его свойства пропадают.

Некоторые принимают её за соль желтозелено-синеродистой водородной кислоты H_4FeCy_6, в которой $FeCy_6$ является радикалом и водород ея может быть замещен многими другими металлами. Она получается, при смешении крепкого раствора желтой соли с соляной кислотой, в виде кристаллического осадка.

$$K_4FeCy_6 + 4HCl = H_4FeCy_6 + 4KCl$$

Желтая соль дает осадки различных цветов почти со всеми тяжелыми металлами; с солями окиси железа она дает синий осадок, называемый берлинской лазурью, причем весь калий меняется местом с железом и реакция выражается уравнением:

$$3K_4FeCy_6 + 2Fe_2Cl_6 = (Fe)_2\,Fe_3\,Cy_{12} + 12KCl$$

Берлинская лазурь $(Fe_2)_2(FeCy_6)_3$, в воде и минеральных кислотах не растворима но в растворе щавелевой кислоты растворяется и дает синия чернила. При неполном замещении калия желтой соли железом получается берлинская лазурь растворимая в воде.

Если на раствор желтой кровяной соли действовать хлором, то получается $FeCy_3 . 3KCy$. красная кро-

Желтая соль или соль Гмелина.

$$2K_4FeCy_6 + Cl_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2KCl.$$

Смысл реакции тот, что соль закиси железа при действии хлора переходит в соль окиси, состав которой можно написать различно: $Fe_2Cy_6 . 6KCy = K_6Fe_2Cy_{12}$ или сокращая на два, для удобства запоминания: K_3FeCy_6

Соль эта хорошо растворима в воде и зеленовато-желтым цветом и кристаллизуется в красных кристаллах при гемиэдрической системе, обладающих флюоресценцией, состоящей для них в том, что при проходящем свете они кажутся красными, при отраженном зелеными. Она реагирует с солями с закисью железа различными металлами. Если действовать на нее солями закиси железа, то осадка не происходит, так как образуется синеродистое железо, растворимое в воде. Если же действовать солями закиси железа то получается синий осадок Турнбулевой лазури или сини.

$$2K_3FeCy_6 + 3FeCl_2 = Fe_3(FeCy_6)_2 + 6KCl.$$

Марганец.

Mn.

55

Марганец довольно распространен в природе и-

встречается въ различныхъ минералахъ вмѣстѣ съ желѣзомъ подобно ему и нѣкоторыми горными породами, гдѣ все-го встрѣчаются его кислородныя соединенія. Важнѣйшая въ практическомъ отношеніи его руда - пиролюзитъ. MnO_2; чрезъ нее въ техникѣ получаютъ высшія степени окисленія и ею же пользуются для приготовленія хлора и кислорода.

Металлическій марганецъ получается чрезъ окиси прокаливаніемъ ихъ съ углемъ и представляетъ собою бѣлый металлъ со слабымъ розовымъ оттѣнкомъ плавящійся лишь при высокихъ температурахъ въ горнахъ съ подуваломъ. На воздухѣ марганецъ легко окисляется чрезъ желтуху. Воду медленно разлагаетъ при обыкновенной температурѣ и быстрѣе при нагрѣваніи, обладаетъ магнитными свойствами, но только значительно слабѣе чѣмъ желѣзо.

Въ послѣднее время марганецъ нашелъ для себя обширное примѣненіе въ видѣ сплава съ желѣзомъ ферромарганецъ для приготовленія такъ называемаго зеркальнаго чугуна.

Кислородныя соединенія марганца.

Марганецъ даетъ съ кислородомъ нѣсколько степеней окисленія. MnO - закисъ, Mn_2O_3 - окисъ, Mn_3O_4 мал-

низшая окись или закись - окись. MnO_2 перекись, Mn_2O_7 - ангидрид марганцовой кислоты $HMnO_4$ и H_2MnO_4 марганцовистая кислота.

Из этих окислов первые три представляют слабые основания, четвертый отличается безразличностью, скорее даже слабо-кислотными свойствами а два последние носят уже кислотный характер. Относительно прочности соединений этих окислов можно сказать следующее заключение: 1) в присутствии водных кислот и при нагревании наиболее прочным является закись MnO. и соответствующия соли; 2) если же производить нагревание при отсутствии воды и в присутствии щелочей и достаточном доступе воздуха или вообще окислителя, то замечается стремление окислиться в высшия степени и соединения дают соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4. 3) если же присутствует вода и щелочь то происходит окисление с образованием перекиси MnO_2 далее которой оно не продолжается чаще и пользуются при регенерации хлористых остатков, тогда тогда получается закись марганца, которую нагреванием с водой и щелочами в присутствии воздуха переводят в перекись необходимую для дальнейшаго получения хлора.

Закись марганца

MnO.

получается в виде темно-зеленого порошка при прокаливании в закрытых сосудах гидрата закиси или же возстановлением в струе водорода какого нибудь окисла.

Гидрат закиси

$Mn(OH)_2$

получается в виде бураго аморфнаго осадка при прибавлении щелочи к соли закиси; он быстро буреет на воздухе переходя в высшую промежуточную окись; представляет довольно сильное основание; не растворяется в избытке прилитой щелочи. а с кислотами дает соли розоваго цвета.

Из солей закиси мы разсмотрим хлористый марганец $MnCl_2$, и сернокислый марганец $MnSO_4$.

Хлористый марганец.

$MnCl_2$

получается как побочный продукт при добывании хлора, из перекиси марганца и соляной кислоты. Он изоморфен с хлористым магнием и кристаллизуется с $4H_2O$. При высушивании происходит разложение на хлор и марганец.

Сѣрнокислый марганецъ

$MnSO_4$

получается, какъ побочный продуктъ, при полученіи хлора изъ перекиси марганца дѣйствіемъ сѣрной кислоты и кромѣ того, главнымъ образомъ при добываніи хлора дѣйствіемъ на перекись марганца $Mn O_2$ сѣрной кислотой и поваренной солью; она легко растворима въ водѣ и кристаллизуется изъ растворовъ при низкихъ температурахъ въ розовыхъ кристаллахъ съ 7 ч. воды, прив. и изоморфныхъ съ зеленымъ купоросомъ; изъ чистыхъ растворовъ $MnSO_4$ при обыкновенной температурѣ выкристаллизовывается съ 5 ч. воды и тогда изоморфна съ $CuSO_4$

Закисныя соли марганца подобно магнезіальнымъ 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.

Окись марганца

Mn_2O_3.

встрѣчается въ природѣ –, какъ безводная, подъ названіемъ. браунита и какъ водная $Mn_2O_3 . H_2O$ подъ названіемъ манганита, и искусственно получается въ видѣ чернаго порошка прокаливаніемъ какого-нибудь

окисла марганца в атмосферу кислорода; она растворяется в соляной кислоте с образованием темного раствора который уже при слабом нагревании выделяет хлор и дает соль соответствующую закиси в серной кислоте Mn_2O_3 не растворяется.

Из солей окиси укажем на марганцовые квасцы $Mn_2(SO_4)_3 K_2SO_4 . 10H_2O$ изоморфные с обыкновенными квасцами.

Красная окись

Mn_3O_4

или закись-окись марганца $Mn_2O_3 . MnO = Mn_3O_4$ соответствующая магнитному железняку, составляет в природе минерал гаусманнит. и искусственно может быть получена из окиси марганца накаливанием на воздухе. Эта степень окисления есть самая прочная из всех окислов марганца.

Перекись марганца

MnO_2

в виде крупных кристаллов в природе не встречается а потому обыкновенно нечиста, содержит песок, земляистые примеси, и низшие окислы марганца. На практике для определения количества перекиси марганца, заключающегося в руде, поступают таким образом: отвешенное количество руды обрабатывают соляной ки-

слотой . и выдѣляющійся при этомъ хлоръ пропускаютъ въ растворъ іодистаго калія, при чемъ происходитъ вытѣсненіе іода хлоромъ, который (іодъ) титруютъ (пріемъ качественнаго анализа) сѣрноватистокислымъ натріемъ, чѣмъ и опредѣляютъ количество выдѣлившагося іода или, все равно, замѣстившаго его хлора въ КJ., а значитъ и количество кислорода перекиси марганца, заключающейся въ рудѣ.

Марганцовистая кислота

H_2MnO_4

Соли марганцовистой кислоты образуются при прокаливаніи какого нибудь окисла марганца (MnO_2) со щелочью при доступѣ воздуха, при чемъ происходитъ окисленіе взятаго окисла до марганцовистой кислоты H_2MnO_4 которая со каліемъ щелочи даетъ марганцовисто-каліевую соль K_2MnO_4 Для облегченія окисленія, прибавляютъ бертолетовой соли или селитры. При этой реакціи весь марганецъ переходитъ въ марганцовисто-каліевую соль, зеленаго цвѣта съ весьма интенсивною окрашивающею способностью. Послѣ прокаливанія такую массу выщелачиваютъ небольшимъ количествомъ воды, отчего K_2MnO_4 переходитъ въ растворъ; для выдѣленія соли изъ раствора употребляютъ

отстаивание, так как фильтрация не возможна вследствие окисления клетчатки марганцовокислым калием. Испарением раствора под колоколом воздушного насоса его получают в зеленых кристаллах изоморфных с K_2SO_4. Если водный раствор таких кристаллов кипятить, то происходит выделение КОН и K_2MnO_4 переходит в высшую степень окисления $KMnO_4$ - марганцовокислый калий.

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KHO.$$

который при стоянии на воздухе выделяет перекись марганца. Такие переходы из одной степени окисления в другие сопряжены с изменением окрашивания: сначала зеленая жидкость K_2MnO_4 делается фиолетовой от перехода в $KMnO_4$, затем фиолетовый цвет изменяется в пурпурово красный с выделением перекиси марганца, и наконец обесцвечивается, если кислота будет в большом количестве, так как образуются соли закиси.

В силу такого свойства изменения цветов, повидимому без всякой причины марганцовокислая соль получила название минерального хамелеона.

Для приготовления марганцово-кислого кали $KMnO_4$ кипятят раствор K_2MnO_4; для облегчения перехо-

Да пропускают в раствор углекислый газ и для прекращения реакции руководствуются изменением цвета в красно-фиолетовый. После этого раствор отстаивают, сливают, и выпаривают, получая таким образом красные кристаллы моноклинической системы изоморфные с $KClO_4$.

Если марганцовокалиевую соль внести в охлажденную крепкую серную кислоту, то выделяются зеленые капли марганцового ангидрита Mn_2O_7 весьма непрочного.

$KMnO_4$ принадлежит к весьма сильным окислителям; она даже окисляет клетчатку при обыкновенной температуре; на этом основанией употребляют для дезинфекции, наливая в открытые сосуды, причем $KMnO_4$ под действием углекислоты CO_2 воздуха выделяет кислород в виде озона или скорее озонированного кислорода, убивающего вредные миазмы.

$$2KMnO_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 2MnO_2 + O_3$$

Вследствие сильной окислительной способности $KMnO_4$ употребляют также для титрования железа

Кобальтъ и Никкель

Co Ni

Атомные вѣса ихъ выражаются числами близкими къ 59.

Въ природѣ эти металлы всегда сопровождаютъ другъ друга и имѣютъ весьма близкое между собою сходство, какъ въ химическомъ такъ и въ кристаллическомъ отношеніяхъ. Вслѣдствіе чего мы и будемъ ихъ разсматривать параллельно.

Важнѣйшими рудами для кобальта являются мышьяковистый или мышьяковый кобальтъ, встрѣчающійся въ блестящихъ кристаллахъ правильной системы, и кобальтовый блескъ, состоящій изъ кобальта, мышьяка и серы $CoAs_2.CoS_2$, очень сходный съ нимъ; для никкеля существуютъ подобныя же руды: купфернике́ль, который есть мышьяковистый никкель и никкелевый блескъ. Добываніе металловъ изъ этихъ рудъ производится обжиганіемъ и возстановленіемъ полученныхъ окисловъ углемъ при накаливаніи. Никкель имѣетъ стальной, серебристо бѣлый цвѣтъ, блестящъ и весьма тянется, такъ что изъ него легко вытянуть весьма тонкія проволоки. Красивый цвѣтъ никкеля, блестящая полировка, которую онъ можетъ принимать и которую онъ сохраняетъ на воздухѣ

потому что не окисляется, делает этот металл пригодным на многия издѣлія. Особенно часто стали въ послѣднее время покрывать никелемъ другіе металлы и дѣлать изъ него отливки медалей. Цвѣтъ кобальта болѣе темный и краснова-тый, онъ также тягуч. Сплавленные они имѣютъ удѣльный вѣсъ = 8,5

Оба эти металла трудноплавки, температура ихъ плавленія лежитъ между температурой плавленія золота и желѣза. Слабыя кислоты на кобальтъ и никкель дѣйствуютъ очень медленно; соляная и сѣрная кислоты даже разбавленныя, растворяютъ ихъ, но лучшимъ растворителемъ нужно считать азотную кислоту; такіе растворы содержатъ солизакиси.

Съ кислородомъ оба металла даютъ двѣ степени окисленія: закись CoO, NiO и окиси: Co_2O_3, Ni_2O_3.

Соли чувствительны только закисныя, солей окисныхъ для никкеля совсѣмъ нѣтъ, кобальтъ же имѣетъ много такихъ. Двойныя соли отвѣчающія окисямъ. Разсмотримъ теперь въ частности нѣкоторыя соединенія, какъ для кобальта такъ и для никкеля.

Закись кобальта

CoO

может быть получена в виде желтого порошка прокаливанием гидрата, получающегося осаждением солей закиси щелочами. Если к раствору солей кобальта прибавить раствора едкого кали, то образуется голубой осадок основной соли; если же наоборот в кипящий раствор щелочи влить кипящий же раствор кобальтовых же солей, то получается розовый осадок гидрата закиси $Co(OH)_2$. Соли кобальта имеют обыкновенно розовый цвет, а в безводном виде синий. Водные растворы имеют также розового цвета.

Это переменна цвета, зависящая, по мнению одних от соединения с водой, по мнению других от изомерного превращения - дает повод употреблять раствор хлористого кобальта как симпатические чернила; если написать разведенным раствором хлористого кобальта на белой бумаге, то написанное не будет видно вследствие весьма слабого цвета, свойственного раствору кобальтовой соли, а после высыхания написанное будет незаметно. Но если нагреть бумагу то розовая соль переходит в безводную голубую и написанное появляется явственно. При охлаждении оно опять пропадает.

Хлористый кобальт.

$CoCl_2$

получается при растворении гидрата закиси в соляной кислоте. Он легко растворяется в воде и кристаллизуется из раствора в красных кристаллах содержащих $6H_2O$ и выветривающихся на воздухе, изоморфен с $MgCl_2$

Окись кобальта.

Co_2O_3

может быть получена в виде гидрата из закисных солей пропусканием через них хлора при прибавке едкого кали; гидрат окиси получается в виде буро-черного осадка, не растворимого в щелочах; соляная же кислота растворяет его, при чем выделяется хлор и получается закисная соль.

Наиболее прочными являются некоторые двойные соли; из них упомянем две: двойная закисная соль азотисто-кислого кобальта и калия и такая же окисная соль. Если взять средний раствор соли кобальта и прилить к нему средний же раствор азотисто-кислого калия, то получается желтый осадок двойной соли, $Co(NO_2)_2 . 2KNO_2 . H_2O$. в холодной воде очень трудно растворимый, но в горячей воде растворяющийся довольно легко. Если же раствор подкислить уксусной кислотой то получается желтый же осадок окисной соли, со-

очень неустойчивый ни въ холодной ни въ горячей водѣ: $Co(NO_2)_3 . 3KNO_2 . H_2O$.

Замѣчательно отношеніе водной закиси кобальта къ амміаку: амміакъ растворяетъ осадокъ водной закиси кобальта, образуя бурроватую жидкость, которая на воздухѣ становится темнѣй и подъ конецъ пріобрѣтаетъ ярко-красный цвѣтъ; поэтому фабрикатура препятствуетъ осажденію кобальтовыхъ солей амміакомъ такъ какъ тогда получается по прибавленіи амміака бурроватый растворъ, изъ котораго, какъ и изъ предъидущаго, ѣдкое кали не выдѣляетъ закиси кобальта. въ этомъ растворѣ происходитъ особое сравнительно прочное соединеніе, носящее названіе амміачно-кобальтовыхъ или кобальтіаковыхъ солей. Если къ раствору соли кобальта прилить раствора ціанистаго калія, то сперва образуется осадокъ, который въ избыткѣ KCy растворяется образуя двойную закисную соль K_4CoCy_6 сходную съ желтой кровяной солью, но только въ этой соли характеръ основанія не исчезаетъ. т.е она реагируетъ съ кислотами, такъ напримѣръ, слабая соляная кислота разрушаетъ её, выдѣляя въ немъ осадокъ синеродистаго кобальта $CoCy_2$. Если растворъ $CoCy_2 . 2KCy$ прокипятить при большомъ доступѣ воздуха, то происходитъ окисленіе закисной соли

въ окисную $Co Cy_3 . 3KCy$ (или $K_3 Co Cy_6$) подобную красной кровяной соли $K_3 Fe Cy_6$ чрь этой соли соляная кислота уже не выдѣляетъ синеродистаго кобальта, а выдѣляетъ кислоту, подобную желѣзисто-синеродисто-водородной. Для никкеля такого соединенія, аналогичнаго съ солью Гмелина а равно и двойной окисной азотисто-кислой соли - неизвѣстны.

Безводныя кобальтовыя соединенія употребляются какъ синія краски, хотя ультрамаринъ ихъ вытѣсняетъ; при сплавленіи съ бурой кобальтовыя соединенія даютъ характерное темно-синее стекло. Это синее окрашенное кобальтомъ стекло истолченное въ видѣ порошка и употребляется, какъ краска, но оно вытѣснена въ настоящее время искусственнымъ ультрамариномъ.

Никкель

какъ мы уже говорили, представляетъ очень большое сходство съ кобальтомъ; почему мы и будемъ о немъ говорить вкратцѣ.

Гидратъ закиси никкеля Ni представляетъ собою свѣтло-зеленый осадокъ, обезвоженная закись чернаго или сѣраго цвѣта. Окисъ никкеля получается изъ двойной синеродистой соли $K_4 Ni Cy_4$ дѣйствіемъ на нее хлоромъ въ присутствіи ѣдкаго кали, причемъ отъ взаимодѣйствія хлора съ KOH получается $KClO$, на счетъ ко-

оксида которого и происходит выделение окиси Ni_2O_3 представляющей изъ себя чернобурый порошокъ.
Соли никкеля зеленаго цвѣта и изоморфны съ солями магнія, напр. $NiCl_2.6H_2O$, $NiSO_4.7H_2O$.
Металлическій никкель представляетъ собою магнитный, бѣлаго цвѣта металлъ, вслѣдствіе чего онъ употребляется для накладки полировки. онъ очень вязокъ, поэтому изъ него штампуютъ болѣе нестирающіяся монеты.

Цинкъ.

Zn

65

Цинкъ представляетъ большое сходство съ магніемъ, 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 ZnS и углекислаго цинка, который въ чистомъ видѣ называется цинковымъ шпатомъ, а въ нечистомъ галмеемъ. Для полученія металлическаго цинка руды его обжигаютъ и полученную окись возстановляютъ углемъ. Возстановленное вслѣдствіе летучести цинка, производится въ закрытыхъ глиняныхъ ретортахъ; и улетучивающійся цинкъ собирается въ пріемникѣ, главнымъ образомъ въ видѣ сплавленной массы - королька и отчасти въ

отгасти в видѣ мелкаго порошка, цинковой пыли, содержащей смѣсь цинка съ окисью его. Затѣмъ цинкъ отливаютъ въ палочки или плоскія таблицы. Продажный цинкъ содержитъ примѣси, изъ которыхъ самой вредной является мышьякъ. Удаленіе его основано на большей легкой окисляемости сравнительно съ цинкомъ и потому на практикѣ для этой цѣли къ расплавленному цинку прибавляютъ селитры, которая весь мышьякъ окисляетъ въ мышьяковую кислоту, легче отдѣляемую отъ цинка.

Металлическій цинкъ имѣетъ синевато-бѣлый цвѣтъ, кристаллическій изломъ, при обыкновенной температурѣ онъ твердъ, но нагрѣтый до 130° онъ становится мягкимъ, такъ что его можно ковать и прокатывать черезъ валы; при повышеніи температуры, ковкость его уменьшается, такъ что при 200° онъ становится настолько хрупкимъ, что его можно истолочь въ ступкѣ. Удѣльный вѣсъ цинка = 6,9 онъ плавится при 430°.

Какъ влажный такъ и сухой воздухъ мало дѣйствуетъ на цинкъ, и окисляютъ его только на поверхности, а получающаяся окись предохраняетъ его отъ дальнѣйшаго окисленія; онъ находитъ потому большое примѣненіе въ формѣ листовъ для крышекъ подъ кровлю; его употребляютъ также

для покрытия железных листов защитительный слой; такое покрытое цинком железо называется гальванизированным.

Цинк легко растворяется в разведенных кислотах, вытесняя водород; он входит в состав многих сплавов, как например латуни, нейзильбера томпака и т.п.

С кислородом цинк дает одну степень окисления

Окись цинка

ZnO.

Её получают сжиганием цинка на воздухе или же при прокаливании гидрата $Zn(OH)_2$, получающегося при осаждении солей цинка щелочами. ZnO представляет белый аморфный порошок, который при нагревании желтеет, а при охлаждении снова принимает первоначальный цвет. Под названием цинковых белил ZnO употребляется как белая краска вместо свинцовых белил, изменяющихся на воздухе. Но они обладают плохой кроющей способностью и тем уступают свинцовым белилам, отличающимся идеальною кроющею способностью.

Сернокислый цинк

$ZnSO_4$.

известный под именем было цинкового купороса. получается, как побочный продукт, при добывании водорода. Въ водѣ хорошо растворяется и кристаллизуется въ бездвуглеродныхъ кристаллахъ съ $7 H_2O$. изоморфныхъ съ горькой солью; и подобной, способна легко отдавать $6 H_2O$.

Хлористый цинк

$ZnCl_2$

образуется при сгораніи цинка въ хлорномъ газѣ, въ видѣ бѣлой аморфной массы, которая улетучивается при красно-каленомъ жарѣ. Онъ весьма растворимъ въ водѣ и расплывается на воздухѣ. Это соединеніе получается также при раствореніи цинка въ соляной кислотѣ и выпариваніи раствора. Вслѣдствіе большой гигроскопичности онъ служитъ сильнымъ обезвоживающимъ средствомъ, отнимая даже химически присоединенную воду; или пропитываютъ дерево для предохраненія его отъ гніенія. Крѣпкіе растворы хлористаго цинка фильтровать нельзя, такъ какъ онъ разрушаетъ клѣтчатку. Если крѣпкій растворъ хлористаго цинка смѣшать въ малыхъ количествахъ съ ZnO, то получается основная соль, обладающая большою твердо-

ство и имеющая применение на практике, как замазка для склеивания предметов, назначенных для пребывания в воде; смешанная с толченым стеклом она представляет весьма твердый цемент.

Кадмій
Cd
112.

Кадмій постоянно встречается вместе с цинком и содержится в незначительном количестве в большей части цинковых руд. Так как кадмій кипит при 860° т.е. гораздо ниже цинка, то в первых порциях, получающихся при перегонке цинка всегда содержится значительное количество кадмія. до 5%.

Кадмій представляет белый, блестящій ковкій металль, имеющій удѣльный вѣсъ 8,67. Онъ мягче цинка легко вытягивается в проволоку и листы; со ртутью даетъ медленно затвердѣвающую амальгаму, что даетъ возможность пользоваться имъ при пломбированіи зубовъ. Во всѣхъ отношеніяхъ онъ менѣе энергиченъ, чѣмъ цинкъ: такъ онъ с трудомъ разлагаетъ воду и только при сильномъ нагрѣваніи. Даже на кислоты онъ дѣйствуетъ

медленно, но все же выделяет водород. Накаленный на воздухе он горит блестящим пламенем, образуя бурую окись CdO. Все соли кадмия бесцветны, сходны с солями цинка, но не изоморфны с ними, например, сернокислый кадмий бывает цвета, кристаллизуется с 4г воды, между тем как цинк с 7г H_2O.

Окрашенным является лишь сернистый кадмий CdS, желтого цвета, идущий как краска.

Свинец

Pb.

206,4

Свинец приближается по своим свойствам ко второй группе и именно к высшему по атомному весу члену ея - барию. Он чаще встречается в природе в виде руды - свинцового блеска PbS из которой и получается в металлическом виде или простым обжиганием в отражательных печах или же восстановлением углем, при чем в последнем случае получается сернистое железо, а свинец, скопляющийся на дне печи под шлаками.

Обыкновенно природная руда содержит кроме PbS еще PbO и PbO_4 и во время обжигания проис-

ходить одновременно двѣ реакціи между PbS и PbO.

$$2PbO + PbS = SO_2 + 3Pb.$$

и между $PbSO_4$ и PbS.

$$PbSO_4 + PbS = 2SO_2 + 2Pb.$$

Свинецъ въ рудахъ сопровождается также небольшимъ количествомъ серебра.

Металлическій свинецъ представляетъ металлъ сѣро-бѣлаго цвѣта съ синеватымъ отливомъ, онъ весьма мягокъ и ковокъ и можетъ быть прокатанъ въ листы и вытянутъ въ проволоку, но такія проволоки мало сопротивляются разрыву, ~~какъ напримѣръ~~: въ сухомъ воздухѣ мало измѣняется но во влажномъ покрывается тонкимъ сѣрымъ слоемъ закиси свинца, переходящей потомъ въ окисъ, дальше гидратъ окиси и наконецъ, поглощая углекислоту воздуха, въ бѣлый налетъ углекислаго свинца.

Въ чистой не содержащей воздуха ~~свинцовой~~ водѣ онъ не измѣняется въ водѣ же содержащей воздухъ, онъ окисляется, образуя водную окись свинца., которая растворяется въ водѣ и тѣмъ способствуетъ дальнѣйшему окисленію свинца. Если вода содержитъ амміачныя или азотнокислыя соли, то свинецъ еще легче растворяется; наоборотъ если вода содержитъ сѣрнокислыя соли или угле-

кислыя (жесткая вода). то свинецъ менѣе растворимъ, такъ какъ онъ покрывается тонкимъ слоемъ углекислой или сѣрносвинцовой соли, которая и предохраняетъ металлъ отъ дальнѣйшаго окисленія. Изъ всего этого видно, что свинецъ не представляетъ идеальнаго металла для водопроводныхъ трубъ, тѣмъ болѣе что какъ сами они, такъ его соли отличаются ядовитостью.

Слабыя соляная и сѣрная кислоты не растворяютъ свинца, азотная же кислота легко его растворяетъ.

Крѣпкая сѣрная кислота при нагрѣваніи его также растворяетъ. Съ кислородомъ свинецъ даетъ нѣсколько степеней окисленія, именно: закисъ Pb_2O, окисъ PbO, перекисъ PbO_2 и промежуточную между окисью и перекисью Pb_3O_4 (сурикъ), которую разсматриваютъ какъ соединеніе окиси съ перекисью - $2PbO.PbO_2$, что оправдывается тѣмъ, что, при растваореніи въ азотной кислотѣ, она даетъ перекисъ.

Закисъ свинца

Pb_2O.

мало извѣстное соединеніе, являющееся въ видѣ сѣраго налета на металлическомъ свинцѣ, при

окислении его на воздухе; чистая закись получается в виде черного порошка, при прокаливании без доступа воздуха окислов свинца. Она растворяется в кислотах с выделением металлического свинца

Окись свинца

PbO.

получается при прокаливании свинца на воздухе в виде темно-желтого порошка; она легкоплавка, чем приближается к металлам второй группы. Расплавленная окись при охлаждении застывает в красновато-желтую, чешуйчато-кристаллическую массу, называемую свинцовым глётом, который применяется преимущественно для получения свинцовых солей, а также при варке высыхающих масел, напр. льняного. PbO. растворяется в крепких щелочах. При действии щелочи на соли свинца сперва осаждается основная соль, которая при дальнейшем приливании щелочи переходит в гидрат окиси бывшего в избытке щелочи. В воде окись свинца растворима, при прокаливании, легко отдает гидратную воду, превращаясь в окись.

Сурик

Pb_3O_4

получается при нагревании глёта около 400° при дос-

тупь воздуха и представляетъ собою порошковатое тѣло, красное употребляющееся какъ краска; кипяченіемъ съ оливой получается легко высыхающая краска.

При дѣйствіи соляной кислоты на сурикъ выдѣляется хлоръ; отъ азотной же кислоты образуется растворимая азотно-свинцовая соль и осаждается перекисъ свинца.

Этимъ способомъ и получается PbO_2.

Перекисъ свинца

PbO_2

бурое порошковатое тѣло, нерастворимое въ водѣ, легко отдающее кислородъ, переходя въ болѣе постоянное окисное соединеніе; такъ напримѣръ: струя сѣроводорода, пущенная на перекисъ свинца, легко сгораетъ на счетъ кислорода перекиси. Изъ солей перекиси всѣ нерастворимы кромѣ азотнокислой и уксуснокислой соли, которыя растворимы въ водѣ.

Азотнокислый свинецъ

$Pb(NO_3)_2$

получается раствореніемъ сваннцованаго глета въ азотной кислотѣ; кристаллизуется въ безводныхъ правильныхъ октаэдрахъ бѣлаго цвѣта. При нагрѣваніи онъ разлагается на окисъ свинца

азотнокислый ангидрид и кислород; растворить в воде.

Углекислый свинец.

$PbCO_3$.

встречается в природе под названием свинцового шпата или белой свинцовой руды. Если действовать углекислыми щелочами на азотно-свинцовую соль, то получается белый осадок основной свинцовой соли, состав которой - $Pb(OH)_2 . PbCO_3$. Это соединение издавна под именем свинцовых белил, имеет большое практическое применение. На практике свинцовые белила приготовляются двумя способами новым или французским и старым голландским. Для приготовления белил по первому способу, действуют на раствор основной уксуснокислой свинцовой соли, приготовляемой при действии окиси свинца на раствор уксусно-свинцовой соли $Pb(C_2H_3O_2)_2$ углекислым газом при кипячении. Голландский способ состоит в следующем: свернутые в трубки свинцовые листы, помещаются в горшки, в которые налито немного уксуса, несколько сотен таких горшков в расположенных таким образом, что ряд горшков расположены таким образом, что ряд горшков

ставить на подстилку изъ соломистаго навоза, покрываютъ ихъ досками. На доски опять кладутъ подстилку изъ навоза, на которую ставятъ новый рядъ горшковъ. и продолжаютъ такимъ образомъ, пока не наполнится все зданіе. При этомъ способѣ образуется сначала, дѣйствіемъ кислорода и уксуса на свинецъ, - основная уксусно-свинцовая соль, которая при дѣйствіи углекислоты, развивающейся при ~~дѣйствіи~~ гніеніи органическихъ остатковъ превращается въ свинцовыя бѣлила, такъ что по истеченіи нѣкотораго періода времени весь свинцовый листъ превращаются въ бѣлила. Свинцовыя бѣлила обладаютъ большою кроющею способностью, состоящей въ томъ, что они способны покрыть ровнымъ тонкимъ слоемъ непрозрачнымъ поверхность.

Хромово-кислый свинецъ

$PbCrO_4$

получается въ видѣ желтаго осадка при взаимодѣйствіи хромово-кислаго калія съ какой нибудь растворимой солью свинца, на практикѣ эта соль употребляется, какъ желтая краска. Если $PbCrO_4$ обработывать растворами щелочей, то онъ можетъ получать различные оттѣнки, начиная отъ блѣдно-желтаго до краснаго.

Сернокислый свинец

$PbSO_4$

встречается в природе в виде минерала ан-глезита, искусственно же получается в виде бе-лого кристаллического осадка, при действии сер-ной кислоты на раствор свинцовой соли; он не растворяется в воде, но растворим в аммиачных солях, особенно хорошо - в винножелом аммоний.

Хлористый свинец

$PbCl_2$

получается в осадке в виде мелких блестя-щих, бесцветных, прозрачных кристаллов, при сме-шении раствора хлористого металла или соля-ной кислоты с раствором свинцовой соли. Он рас-творяется в воде при кипячении только.

Сернистый свинец.

PbS.

встречается в природе в виде руды, называ-емой свинцовым блеском; искусственно по-лучается осаждением сероводородом из рас-творов свинцовых солей и представляет черный осадок. На практике свинец имеет обшир-ное применение.

Олово

Sn.

118.

Олово известно уже с древнейших времен хотя оно и не встречается в природе в чистом виде, а руды его находятся массами только в немногих местах: в Вест-Индии, Корневаллис в Англии, и в Рудных горах Богемии. Оно встречается в природе почти исключительно в виде окиси-оловянного камня SnO_2. Металлическое олово получается восстановлением оловянного камня углем и очищается переплавкой. Самое чистое олово получается из остиндского оловянного камня. Из других руд оно получается в смеси с мышьяком. Олово обладает блеском, как серебро, цветом. Оно мягко, тянуче и легко выковывается в весьма тонкие листы, но сцепление его не велико. С повышением его увеличивается до 100°, при дальнейшем же повышении температуры оно уменьшается и при 200° олово становится довольно хрупким. При низких температурах олово становится также хрупким, в последнее время замечено что оно не выдерживает наших сильных морозов разсыпаясь на мелкие кусочки.

Плавится олово при 223°. Палочки олова при сгибании издают особый треск, происходящий отъ его кристаллическаго строенія. При обыкновенной температурѣ оно не измѣняется ни въ сухомъ ни во влажномъ воздухѣ; водѣ оно не разлагаетъ ни при какой температурѣ и такъ какъ его соединенія не ядовиты, то оно употребляется для луженія мѣдной и мѣдной посуды.

Азотная кислота на олово только азотная дѣйствуетъ энергично; сѣрная кислота лишь при нагрѣваніи выдѣляетъ сѣрнистый газъ, соляная же только сильно дымящая растворяетъ олово, выдѣляя водородъ. Олово растворяется также въ щелочахъ съ выдѣленіемъ водорода и образующіяся при этомъ соединенія называются станнатами.

Съ кислородомъ олово даетъ двѣ степени окисленія: закисъ SnO и окисъ SnO_2; въ низшей степени оно является двухъ атомнымъ.

Закисъ олова

SnO

При осажденіи углекислыми щелочами солей закиси олова, образуется бѣлый осадокъ гидрата закиси $Sn(OH)_2$, при чемъ отчасти выдѣляется CO_2, онъ растворимъ въ водныхъ щелочахъ но не растворимъ въ

въ аммiакъ.

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

Изъ солей закиси укажемъ на:

Хлористое олово

$SnCl_2$

получающееся при дѣйствiи газообразнаго хлористаго водорода на металлическое олово. Оно представляетъ бѣлое кристаллическое летучее вещество, растворимое въ водѣ и употребляющееся подъ именемъ оловянной соли въ красильномъ искусствѣ, какъ протрава. Оно имѣетъ стремленiе окисляться въ окисное соединенiе и поэтому употребляется какъ возстановитель.

Сѣрнистое олово

SnS.

получается при осажденiи солей закиси олова сѣроводородомъ въ видѣ бураго осадка.

Окись олова.

SnO_2

встрѣчается въ природѣ въ видѣ оловяннаго камня и образуется при накаливанiи олова на воздухѣ до высокой температуры, а также при дѣйствiи на олово крѣпкой азотной кислоты, но въ

последнем случае получается гидрат, который при прокаливании даст безводную окись. Она не растворима ни в воде, ни в кислотах, но растворима в едких щелочах, причем образуются станнаты напр. K_2SnO_3. При окислении олова азотной кислотой получается белый аморфный порошок гидрата окиси $Sn(OH)_4$ носящий название мета-оловянной кислоты, нерастворимый в воде и кислотах; кроме мета-оловянной кислоты существует еще изомерное соединение - обыкновенная оловянная кислота SnH_2O_3, получаемая при приливании аммиака к раствору хлорного олова.

Хлорное олово

$SnCl_4$

получается в безводном состоянии при действии газообразного хлора на нагретое олово и представляет бесцветную жидкость легко перегоняющуюся; такая жидкость дымится на воздухе, вследствие образования кристаллического гидрата $SnCl_4 . 3H_2O$. При избытке воды $SnCl_4$ реагирует с H_2O как металлоидное соединение, именно образует окисель.

Двусернистое олово

SnS_2

выделяется в виде желтого осадка при действии сероводорода на соли окиси олова, сухим путем они

получается при возгонке смеси оловянной амальгамы с сухим цветом и нашатырем в виде золотисто-желтых кристаллических листочков и называющимся мусивным золотом, употребляющимся по причине золотистого цвета, для бронзировки.

Кроме упомянутого применения металлическое олово употребляется еще для легкого припоя и как составная часть входит во многие легкоплавкие сплавы.

Мѣдь
Cu
63.

Мѣдь по малой химической энергии приближается къ благороднымъ металламъ и подобно имъ встрѣчается въ самородномъ видѣ. Она принадлежитъ къ числу немногихъ металловъ извѣстныхъ уже съ древнихъ поръ въ металлическомъ видѣ; ее знали въ глубокой древности, ранѣе желѣза и употребляли въ особенности въ сплавахъ съ другими металлами, для изготовленія оружія и домашнихъ предметовъ. Это будетъ понятно уже изъ того, что мѣдь встрѣчается въ самородномъ состояніи и изъ нѣкоторыхъ другихъ природныхъ соединеній

легко извлекается. Наиболее распространенной рудой является: медный колчедан $Cu_2S.Fe_2O_3$, медный блеск Cu_2S., малахит $CuCO_3.Cu(OH)_2$ и наконец красная медная руда Cu_2O. Из руд не содержащих серы металлическая медь восстановляется углем: руды же, содержащие серу предварительно обжигаются.

Металлическая медь обладает особенным красным цветом, отличающим её от других металлов; она очень тягуча и вязка, так что из нея можно получить очень тонкие листы и вытягивать проволоку на столько прочную. Вследствие силной вязкости, обработка меди напилком становится очень затруднительной ибо напилок тотчас же затирается. Плавится она около 1000°; в расплавленном виде она ~~расплавленная~~ поглощает кислород, который при остывании выделяет, так что в ея массе образуются пузыри и происходит окисление ея поверхности. На влажном воздухе она покрывается слоем основной углекислой меди; вода же медь не разлагает и не выделяет из нея водорода не только при обыкновенной но и при высокой. Легче всего медь растворяется в азотной кислоте, при чем выделяет NO. Серная кислота ни слабая ни крепкая при обыкновенной температуре не действует. При нагревании же медь крепкая, с выделением сернистого газа SO_2

соляная кислота при отсутствіи воздуха вовсе не
дѣйствуетъ на мѣдь ни на холодѣ ни при кипяченіи,
при доступѣ же воздуха она растворяетъ её. Амміакъ въ этихъ условіяхъ также растворяетъ мѣдь.
Чистая мѣдь на практикѣ употребляется рѣдко, вслѣдствіе трудности обработки, а преимущественно въ видѣ сплавовъ. Обыкновенная латунь или желтая мѣдь состоитъ изъ двухъ частей мѣди и одной части цинка. Она тверже мѣди и обработка ея легче. Бронза содержитъ Cu и Sn. Она имѣетъ огромное практическое примѣненіе и обладаетъ различными цвѣтомъ и различными физическими свойствами, смотря по относительному содержанію олова и мѣди; при избыткѣ мѣди получается сплавъ желтаго цвѣта и подмѣсь олова придаетъ мѣди столь значительную твердость и упругость, что сплавъ примѣняется для отливки колоколовъ. Подобные же сплавы идутъ для отливки артиллерійскихъ орудій. Для отливки статуй, а также различныхъ большихъ и малыхъ предметовъ украшенія, употребляютъ сплавы, содержащіе цинкъ олово и мѣдь и носящіе названіе новой бронзы.
Съ кислородомъ мѣдь даетъ двѣ степени окисленія, окись CuO и закись Cu_2O изъ нихъ самой прочной является окись.

Окись меди

CuO

получается в виде черного порошка при накаливании меди на воздухе или при нагревании азотномедной соли: она легко отдает кислород при высокой температуре в присутствии органических веществ и потому употребляется для анализа углеродистых соединений (органический анализ). Если к раствору КОН приливать раствор медной соли то получается голубой осадок гидрата окиси $Cu(OH)_2$ который при нагревании легко распадается на воду и окись меди и потому при кипячении жидкости чернеет; если же к раствору соли окиси прилить КОН, то образуется основная соль; гидрат окиси не растворим в щелочах, но легко растворяется в аммиаке, причем образуется синий раствор обладающий свойством растворять клетчатку.

Сернокислая медь

$CuSO_4$

получается растворением медных отбросов в H_2SO_4 и называется медным купоросом; очень хорошо кристаллизуется в больших голубых кристаллах триклиномерной системы с $5 г H_2O$, но изоморфна с $ZnSO_4 . 7H_2O$. поэтому кристаллизацией их отдылить нельзя. Если в раствор мед-

ного купороса прибавлять избыток аммиака, то жидкость принимает великолепный голубой цвет - цвет, по прибавлении спирта осаждаются темно-голубые кристаллы купр-аммоний состава $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$, которые при нагревании теряют часть аммиака и воду, превращаясь в вещество состава $CuSO_4 . 2NH_3$. Основываясь на свойствах этих соединений растворять клетчатку - полагают что они содержать сложный радикал: $-NH_3 > Cu$ в котором как два водорода двух частиц аммиака замещены медью.

Азотнокислая медь

$Cu(NO_3)_2$

получается растворением окиси или металлической меди в азотной кислоте. Она кристаллизуется с 3 г. H_2O. в больших ярко-красных призмах, легко растворимых в воде и расплывающихся на воздухе.

Углекислая медь.

$CuCO_3$.

средняя соль неизвестна; при осаждении же углекислыми щелочами растворов солей окиси меди, получается основная соль состава $CuCO_3 + Cu(OH)_2$. это же соединение встречается в природе под именем малахита. Другая основная соль, встречающаяся в

природы, имеет состав $2Cu(CO_3) \cdot Cu(OH)_2$ и известна под названием медной лазури или лазуревого камня, употребляется как краска.

Соединения закиси меди

Закись меди

Cu_2O

встречается в природе в виде красной медной руды; искусственно же можно получить из окисных солей в присутствии многих органических веществ при которых аммиак не даст осадка, так как эти органические вещества окисляются на счет кислорода окиси, результатом чего и является осаждение закиси меди в виде светло-красного порошка, не растворимого в воде не растворимого в HCl. Соли закиси меди бесцветны, но на воздухе быстро окрашиваются в зеленый или голубой цвет вследствие окисления.

Полухлористая медь

Cu_2Cl_2

При нагревании раствора хлористой меди с соляной кислотой и свободной медью получается бурая жидкость из которой по прибавлении воды осаждается белая полухлористая медь. Она не растворяется в воде не растворима в HCl и NH_3, при чем в последнем случае способна растворять CO.

Ртуть

Hg

200.

Въ природѣ встрѣчается: рѣдко въ металлическомъ видѣ, иногда въ видѣ амальгамы, чаще всего въ соединеніи съ сѣрой, такъ называемая киноварь. Изъ киновари ртуть получается простымъ обжиганіемъ, причемъ сѣра сгораетъ, а ртуть улетучивается и слущается въ глиняныхъ трубахъ. Изъ всѣхъ хорошо изученныхъ металловъ ртуть - есть единственный жидкій при обыкновенной температурѣ металлъ. Она серебряно-бѣлаго цвѣта; уд. вѣсъ ея = 13,6. При -40° ртуть застываетъ и превращается въ кристаллическій тягучій и ковкій металлъ, удѣльный вѣсъ 14,4. Ртуть кипитъ при 360°, но медленно улетучивается и при обыкновенной температурѣ; пары ея ядовиты.

Чистая ртуть при обыкновенной температурѣ не измѣняется на сухомъ и влажномъ воздухѣ; нагрѣтая же до температуры кипѣнія она соединяется съ кислородомъ и медленно превращается въ красную окись. Она прямо соединяется съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ и сѣрой. Азотная кислота растворяетъ ртуть, на холоду образуя соль закиси ртути, при нагрѣваніи же и въ избыткѣ получается соль.

окиси. Слабая серная кислота не действует на ртуть, но крепкая при нагревании растворяет её выделяя SO_2. Соляная кислота без доступа воздуха также действует на ртуть, но в присутствии воздуха она даёт хлористую ртуть, кислоты на неё не действуют. Обширное применение ртути заключается в применении её к извлечению из руд золота и серебра. Кроме того, она употребляется для химических и физических целей, при золочении и при наводке зеркал амальгамою олова.

Ртуть и её соединения ядовиты, производят слюнотечение, дрожание рук и другие болезненные припадки, какие количество употребляется в медицине.

Ртуть с кислородом образует две степени окисления: окись HgO и закись Hg_2O.

Соединения окиси ртути.

Окись ртути

HgO.

получается в виде красного кристаллического порошка при окислении ртути на воздухе при нагревании, а также при осторожном нагревании азотно-ртутной соли. Едкое кали осаждает из солей окиси желтый аморфный порошок HgO. легко подвергающийся действию реагентов, чем и кристаллический. Она немного растворима в воде и образу-

ет щелочной раствор.

Азотно-кислая ртуть

$Hg(NO_3)_2$

образуется при нагревании ртути с избытком азотной кислоты или при растворении окиси в азотной кислоте; при выпаривании растворов над серной кислотой выделяются кристаллы расплывающиеся на воздухе. При действии воды она весьма легко разлагается с образованием основных солей.

Хлористая ртуть

$HgCl_2$

или сулема приготовляется в больших количествах перегонкой тесной смеси сернортутной соли с поваренной солью, при чем она возгоняется в виде белой кристаллической массы: её можно получить и при нагревании ртути в хлоре. Она растворима в воде и кристаллизуется из горячего насыщенного раствора в длинных кристаллах ромбической системы. Сулема один из сильнейших металлических ядов. Аммиак осаждает из раствора ея белый осадок хлористого меркураммония NH_2HgCl.

Сернистая ртуть

HgS

встречается в виде киновари и приготовляется в больших количествах посредством возгонки тщательной смеси ртути с серой. Мокрым путем она получается при долговременном подогревании ртути с серой и едким кали. Сероводород осаждает из раствора ртутной соли черную или красную ртуть, которая при возгонке получается красной и в кристаллическом виде.

Соединения закиси ртути.

Закись ртути.

Hg_2O

осаждается при действии щелочей из растворов солей закиси в виде черного осадка, разлагающегося при действии света на желтую окись ртути и металлическую ртуть.

Главнейшая из солей закиси:

Полухлористая ртуть

Hg_2Cl_2

получающаяся в виде тяжелого кристаллической массы при возгонке тщательно истертой смеси сулемы со ртутью; чтобы полученную каломель Hg_2Cl_2 очистить от сулемы ее растирают и отмывают.

водой, так как каломель нерастворима в воде.

Азотно-ртутистая соль
$Hg_2(NO_3)_2$

образуется при обработке на холоду избытка ртути азотной кислотой. Она растворима в воде, но при нагревании с ея избытком и при продолжительном сохранении в растворе, она изменяется, именно: в раствор переходит азотная кислота, а в осадок, образующийся при этом - основная соль

$Hg_2O(NO_3)_2$ кристаллизуется в таблицах моноклинической системы.

Серебро
Ag
108.

Серебро известно с давнейших времен, оно встречается в самородном виде хотя довольно редко, гораздо больше при количество его находится в соединении с серой, в особенности в виде сернистого серебра

Ag_2S

В небольших количествах серебро находится, как нам уже известно, еще в свинцовом блеске и оно переходит в выплавленный свинец, из которого и добывается. Способ посредством которого отделяют серебро от свинца основывается на том,

что сплав свинца и серебра плавится легче, нежели чистый свинец, поверхность вначале; его выгерливают и оставшийся сплав обрабатывают подобным образом, пока он не будет заключать 1% серебра; тогда сплав плавят в отражательной печи: ее под приготовлен из пористой массы.; во время плавления мехами вдувается воздух. Свинец окисляется; окись плавится и частью всасывается пористой массой частью же выпускается из печи. К концу операции когда свинца осталось уже весьма немного, расплавленный металл бывает покрыт тонким слоем окиси свинца; наконец она разрывается, принимая радужный оттенок, и окрашивает блестящую поверхность серебра; это показывает, что операция близка к концу.

Чистое серебро представляет собою сильно блестящий белый металл, не окисляющийся на сухом и влажном воздухе, даже в расплавленном состоянии. Жидкое расплавленное серебро обладает свойством поглощать кислород, которого оно может растворить до 22 своих объемов: при затвердевании оно выделяет кислород, причем жидкое серебро разбрызгивается во все стороны. При весьма высокой температуре серебро улетучивается и его можно перегонять, нагревая в пламени гремучего газа

Пары его светло-голубого цвета.

Оно лучший проводник тепла и электричества и очень тяжуче.

С кислородом оно легко вступает в соединение; поэтому серебряные предметы чернеют на воздухе, содержащем сероводородный водород. Хлор действует на него при обыкновенной температуре; серная кислота при нагревании действует также, как на медь; азотная кислота легко растворяет его в азотно-серебряную соль, с выделением окиси азота.

Чистое серебро слишком мягко для выделки из него монет и вещей; небольшое количество меди возвышает его твердость; не оказывая влияния на его красивый белый цвет.

Квадрантная окись серебра

Ag_4O

представляет черный порошок.

Окись серебра

Ag_2O.

есть сильное основание; её получают в виде бурого осадка при прибавлении к раствору азотносеребряной соли едкого кали; она легко растворима в аммиаке, водный раствор Ag_2O имеет щелочную реакцию.

Кроме этих соединений серебро образует с кисло-

родом еще одно соединение: перекись серебра Ag_2O_2

Азотно-серебряная соль

$AgNO_3$

получается при растворении серебра в азотной кислоте средней крепости.; при выпаривании раствора она кристаллизуется в прозрачных таблице-образных кристаллах ромбической системы. Она растворяется в холодной воде. При нагревании она плавится. Вылитая в форму палочек, она известна под названием адского камня. На солнечном свету, именно в прикосновении с органическими веществами, она чернеет, отчасти разлагаясь; поэтому она окрашивает кожу в черный цвет; пользуясь этим свойством её употребляют для ловли быков.

Хлористое серебро

$AgCl$

встречается в виде минерала под названием рогового серебра; его получают в виде творожистого осадка, приливая соляную кислоту или раствор поваренной соли к раствору серебра. Под действием света оно принимает фиолетовый цвет.

Бромистое серебро

$AgBr$

При прибавлении растворимого бромистого металла к

къ раствору серебра получается въ видѣ бѣлаго осадка.

Іодистое серебро

AgJ

образуется при раствореніи серебра въ крѣпкой іодистоводородной кислотѣ въ видѣ желтоватаго порошка

Золото

Au

196

Золото встрѣчается почти исключительно въ самородномъ видѣ, преимущественно въ жилахъ древнихъ наслоеній и кристаллическихъ горныхъ породъ и въ пескахъ, происшедшихъ вслѣдствіе ихъ разрушенія. Оно весьма распространено въ природѣ, но только въ немногихъ оно получается въ болѣе значительномъ количествѣ. Золото краснаго желтаго цвѣта сильно блеститъ и при томъ такоже мягко, какъ и свинецъ. Золото самый тяжкій изъ всѣхъ металловъ. При какой бы то ни было температурѣ золото на воздухѣ не измѣняется сырая на него не дѣйствуетъ, какъ на серебро; всѣ кислоты, исключая селеновой, не производятъ на него дѣйствія, но оно легко растворяется въ царской водкѣ.

Чистое золото слишкомъ мягко для обработки, поэтому его сплавляютъ съ серебромъ или мѣдью, отъ чего оно дѣлается тверже и легче плавится.

Изъ соединений золота важнѣйшее.

Хлорное или трехлористое золото.

$AuCl_3$

Его получаютъ въ видѣ бурой расплывающейся массы, при растворении золота въ царской водкѣ и выпаривании раствора до суха. Если нагрѣть трехлористое золото до 232° то два пая хлора выдѣляются и остается

однохлористое золото

$AuCl$

Оно бѣлаго цвѣта и въ водѣ не растворяется.

Платина

Pt.

197.

Платина сравнительно, рѣдкій металлъ; она встрѣчается въ самородномъ состояніи въ наносномъ пескѣ, въ видѣ маленькихъ зеренъ. Обыкновенно она нечиста и сплавлена съ желѣзомъ.

Древнѣйшій способъ выдѣленія платины изъ этой руды состоитъ въ томъ, что руду обрабатываютъ царской водкой. Кислый растворъ разбавляютъ водой и выдѣлившійся осадокъ двойной соли хлористой платины и нашатыря $2NH_4Cl.PtCl_4$

высушивают и прокаливают, причем платина остается въ видѣ пористой массы, называемой губчатой платиной. Ее сильно **давливают** и проковывают въ накаленномъ состояніи, при чемъ отдѣльныя частицы ея свариваются, подобно какъ въ желѣзѣ и она дѣлается плотной и мягкой.

Платина обладаетъ основнно-бѣлымъ цвѣтомъ, не измѣняется на воздухѣ. Кислоты на нее не дѣйствуютъ; но въ царской водкѣ растворима. На основаніи этихъ свойствъ, она употребляется для химическихъ цѣлей

Платина имѣетъ свойство сгущать на своей поверхности **газы**, особенно когда она находится въ мелкораздробленномъ состояніи.

Платина образуетъ двѣ окиси, соотвѣтствующія хлористымъ соединеніямъ: однокись платины PtO и двуокись PtO_2, очень непрочныя соединенія.

К. № 55

Конецъ.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

МАШ.-МОТОР.-МАШИНОСТР. ИН-Т БИБЛИОТЕКА ИМ. Н. Э. БАУМАНА