Изъ библіотеки
Н. Я. Бухаринцева
№

Лекціи
по
Химіи

профессора А. А. Колли

в Н. У.

1895 года

Лекции по Химии проф. А. А. Каблукова
в ИТУ
1895 г.

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т
БИБЛИОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

Изъ библіотеки
Н. Я. Бухаринцева
№

14/1133

Провер. 1935

ПРОВЕРЕНО
1952

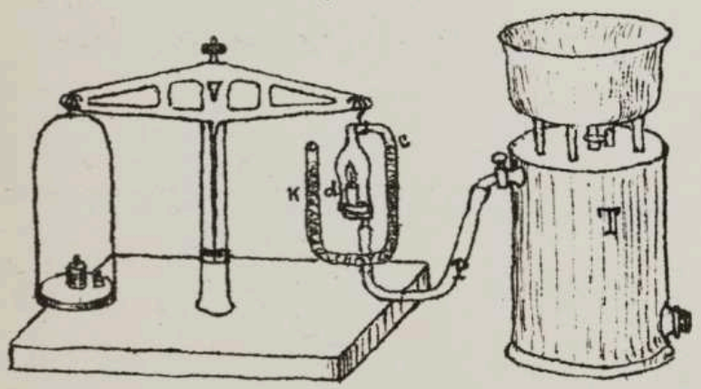
Введеніе

Всѣ естественныя науки, занимающіяся изученіемъ различныхъ явленій, совершающихся въ природѣ подраздѣляются на науки описательныя, которыя занимаются изслѣдованіемъ вида и формы вещества и науки физическія, которыя изучаютъ законы совершающихся явленій и причины, обусловливающія ихъ происхожденіе. Подобно наукамъ, занимающимся изслѣдованіемъ явленій и сами явленія дѣлятся на двѣ категоріи. 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. Примѣромъ можетъ служить медъ, замерзшая вода, которая будучи приведена въ первоначальное (жидкое состояніе дѣлается веществомъ съ такимъ же внутреннимъ составомъ, съ какимъ оно было и до начала явленія, т. е. обращается въ воду. Такого рода явленія наз. физическими и ими занимается *Физика*. Явленія принадлежащія ко 2й категоріи называются химическими и они то и служатъ предметомъ изученія науки *Химіи*. Химическія явленія характеризуются тѣмъ, что

вещество по прекращении явления приобретаетъ новыя свойства и не теряетъ ихъ будучи поставлено въ прежнія условія, иначе говоря, вещество удаляется совсѣмъ не похожимъ на то какое было до начала явленія, т. е. происходитъ измѣненіе внутренняго состава. Примѣромъ химическаго явленія служитъ подвергнутый нагрѣванію фосфоръ - твердое, полупрозрачное, нерастворимое въ водѣ, ядовитое и горючее вещество. При горѣніи фосфоръ какъ-бы исчезаетъ, причемъ отдѣляется бѣлый дымъ, который будучи собранъ въ колбу, осѣдаетъ въ ней въ видѣ бѣлаго порошка, не ядовитаго, растворимаго не горючаго и называемаго фосфорнымъ ангидридомъ (соединеніе фосфора съ кислородомъ). Приведя фосфорный ангидридъ въ прежнія условія, т. е. сообщивъ ему первоначальную температуру, мы фосфора не получимъ.

Вторымъ примѣромъ химическихъ явленій служитъ извѣстное, исчезновеніе заключенной свѣчи. Приборъ для этого

черт. 1



слѣдующій состоитъ изъ цилиндрическаго сосуда T наз. газометромъ, сосуда d, въ которомъ можетъ помѣщаться заключенная свѣча, продукты горѣнія которой поглощаются щелочью, находящейся

въ с. Воздухъ, нужный для поддержанія горѣнія свѣчи пускается изъ газометра по каучуковой трубкѣ Г. Б трубки B,c,k и приборъ d со свѣчей уравновѣшиваются разновѣсками. Спустя нѣкоторое время послѣ начала опыта мы замѣтимъ, что чашка съ разновѣсками поднимется. Изъ этого опыта видно, что свѣча не исчезаетъ, а напротивъ къ продуктамъ горѣнія свѣчи прибавляется что-то, а именно кислородъ, получается вода и углекислота, которыя и задерживаются въ с. И такъ вмѣсто свѣчи получилось совсѣмъ не похожее на нее по внутреннему составу вещество, т. е произошло опять химическое явленіе.

Для разнообразія опытовъ возьмемъ еще порошокъ ярко-краснаго цвѣта, наз. красною окисью ртути, заключимъ его въ пробирку и станемъ подогрѣвать. Бо мѣрѣ нагрѣванія порошокъ исчезаетъ, а на холодныхъ мѣстахъ пробирки образуется. сѣрый налетъ ртути и если свѣсимъ приборъ до и послѣ опыта, то во второмъ случаѣ вѣсъ будетъ меньше, потому что произошло выдѣленіе кислорода изъ окиси ртути въ семъ мы и убѣдимся, введя тлѣющую лучину въ атмосферу пробирки надъ окисью ртути: лучина воспламеняется Взвѣшивая во всѣхъ трехъ случаяхъ тѣла подвергающіяся испытанію и тѣла полученныя послѣ операціи, мы найдемъ между ними количественную зависимость: такъ вѣсъ фос-

форнаго ангидрида равенъ суммѣ вѣсовъ фосфора и кислорода входящаго въ составъ фосфорнаго ангидрида; вѣсъ окиси ртути равенъ суммѣ вѣсовъ ртути и кислорода.

Около ста лѣтъ тому назадъ французскій ученый Лавуазье ввелъ точное взвѣшиваніе и благодаря этому возникъ законъ 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.

Всякое химическое явленіе на условномъ языкѣ химіи принято называть реакціей. Какъ слово реакція, такъ и слово явленіе означаютъ какой либо процессъ; но реакція это есть химическій процессъ недоступный зрѣнію, а явленіе – процессъ поражающій зрѣніе.

Реакціи, разсматриваемыя въ наукѣ Химіи дѣлятся на три категоріи. Къ первой категоріи реакцій относятся реакціи соединенія, гдѣ изъ двухъ веществъ получается одно; примѣромъ можетъ служить опытъ съ фосфоромъ. Ко второй категоріи реакцій относятся реакціи разложенія, гдѣ изъ одного вещества получается два; примѣромъ разложеніе окиси ртути на ртуть и кис-

лородъ. Третья категорія реакцій представляетъ реакціи замѣщенія или двойнаго обмѣна. Примѣромъ реакцій замѣщенія можетъ служить опытъ съ мѣднымъ купоросомъ. Раствор. Мѣдный купоросъ – жидкость красивой голубоватой окраски. Если опустить въ сосудъ съ такой жидкостью желѣзную пластинку, то черезъ нѣкоторое время жидкость утратитъ свой голубоватый цвѣтъ и въ то же время мы замѣтимъ на желѣзной пластинкѣ налетъ мѣди. Измѣненіе цвѣта намъ говоритъ, что вся мѣдь вмѣстѣ обмѣна отложилась на желѣзной пластинкѣ и желѣзо замѣстило мѣдь.

Разсмотримъ подробнѣе эти категоріи реакцій.

Реакціи соединенія

Какъ мы уже сказали, что къ числу реакцій соединенія относится образованіе фосфорнаго ангидрида изъ фосфора посредствомъ нагрѣванія. Здѣсь изъ двухъ веществъ – фосфора и кислорода получается одно-фосфорный ангидридъ, образованіе котораго объясняется взаимнымъ сцѣпленіемъ частицъ фосфора и кислорода нѣкоторой силой, называемой химическимъ сродствомъ. Къ количеству фосфора находящагося въ фосфорномъ ангидридѣ, мы не можемъ никакими силами прибавить еще кислорода, иначе говоря фосфоръ у

нась вполнѣ насыщенъ кислородомъ, но тѣмъ не менѣе фосфорный ангидридъ не потерялъ химическаго сродства, т. е. онъ можетъ соединяться съ другими тѣлами. Такъ если мы бросимъ въ стаканъ съ водой фосфорнаго ангидрида, то послѣдній быстро соединится съ водой, при чемъ замѣчается шипѣніе и повышеніе температуры. Полученное вещество – фосфорная кислота, способна въ свою очередь соединяться съ амміакомъ. Амміакъ – газообразное вещество, растворъ котораго въ водѣ носитъ названіе нашатырнаго спирта. Соединеніе амміака съ фосфорной кислотой, называемое фосфорно-амміачною солью, такъ-же способно присоединять къ себѣ еще воду. Кромѣ того фосфорная кислота способна соединяться съ нѣкоторыми металлами и ихъ кислородными соединеніями, образуя соли. Соли въ свою очередь соединяются другъ съ другомъ, образуя двойныя соли. Но чѣмъ сложнѣе вещество, тѣмъ оно менѣе прочно. Такъ фосфорный ангидридъ состоящій изъ двухъ веществъ не разлагается на составныя части даже при сильномъ накаливаніи. Фосфорная кислота, состоящая изъ трехъ веществъ: фосфора, кислорода и воды, уже менѣе прочна; при нагрѣваніи можно выдѣлить двѣ трети воды. Изъ слѣдующихъ соединеній, какъ изъ веществъ болѣе

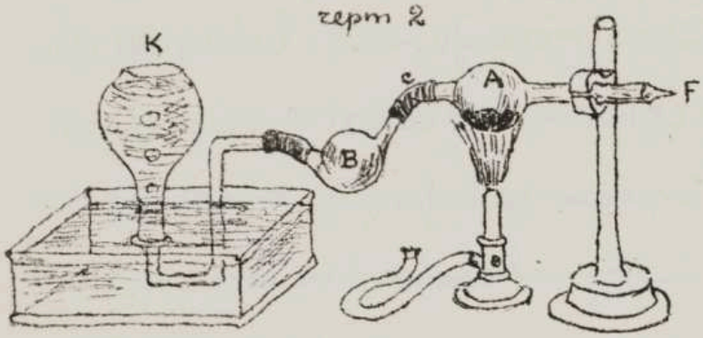
сложныхъ сравнительно съ предыдущими, аммiакъ и вода очень легко выдѣляются. Изъ ряда подобныхъ наблюденій вытекаетъ, что чѣмъ сложное вещество, тѣмъ оно дѣлается менѣе прочно. Органическія соединенія, какъ наиболѣе сложныя суть самыя непрочныя (яичный бѣлокъ свертывается при 70°) Въ связи съ уменьшеніемъ прочности идетъ по мѣрѣ ихъ усложненія, замѣчается уменьшеніе количества выдѣляющагося, какъ вообще при всякой реакціи соединенія, тепла. И такъ до нѣкоторой степени количество тепла, выдѣляющагося при образованіи тѣла, можетъ служить мѣриломъ химическаго сродства составныхъ его частей.

Реакціи разложенія

Къ реакціи разложенія, какъ мы уже видѣли, относится явленіе съ красной окисью ртути, гдѣ одно вещество разлагается на два — ртуть и кислородъ; но вообще реакціями разложенія называются такія химическія явленія, гдѣ сложное тѣло разлагается на составныя части. Для примѣра возьмемъ малахитъ, представляющій изъ себя зеленую руду, земнованаго цвѣта. Кладемъ малахитъ въ шаровидную

часть А прибора, изображенного на чертеже 2 и нагревать. Спустя некоторое время малахит начинает разлагаться (на что указывает изменение цвета зеленого в черный) на свои составные части — воду, которая стекает по наклонной трубке с в пробирку В и угольный ангидрид — газ, который и собирается в колбу к, наполненную водой и опрокинутую в водяную ванну. Газ непременно должен попасть в эту колбу, потому что другого пути для него нет, так как конец F запаян. Когда весь малахит разложится, на что укажет прекращение выделения газа, то им заметим, что на месте малахита получился черный осадок — окись меди (соединение меди с кислородом) Следовательно малахит есть соединение воды, окиси меди и угольного ангидрида, или, как его вообще называют, углекислоты.

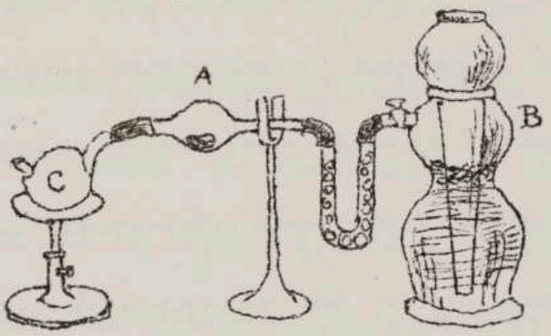
черт 2



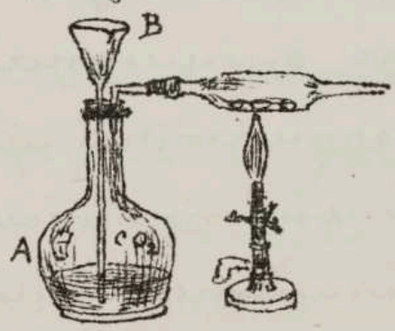
Продукты разложения малахита в свою очередь могут быть разложены на составные части. Так вода под действием гальванического тока (как мы увидим дальше) разлагается на водород и кислород Приступая к разложению другой составной части

малахита – окиси меди, мы найдем, что и это тело есть составное; оно состоит из меди и кислорода. Разложение это достигается в приборе, изображенном на чертеже 3

черт 3



В колбе A находится окись меди. Пропуская водород, получаемый в приборе B над окисью меди, мы достигнем того, что весь кислород, содержащийся в окиси меди соединится с пропускаемым водородом, образуя воду, которая стекает в колбу C, а на месте где непосредственно находилась окись меди, теперь находится чистая медь, в чем мы и убеждаемся, проводя по ней напильником (получается блестящая красная медь). Разлагая третью составную часть малахита – угольный ангидрид, мы увидим, что составные его части есть кислород и уголь, или как он вообще называется на химическом языке углерод. Опыт разложения угольного ангидрида производится в приборе изображенном на чертеже 4. В колбе A находится угольный ангидрид; в во



чер. 4

банку В наливается вода, служащая для вытесне-
ния угольного ангидрида изъ колбы по трубкѣ въ
цилиндръ с, въ которомъ помѣщается калій. Сме-
ха надобно-тотъ калій лишь только его коснется
струя угольного ангидрида, загорается. По окон-
чаніи горѣнія на мѣстѣ калія получается уголь
и бѣлый налетъ, который есть ничто иное, какъ
соединеніе калія съ кислородомъ угольного ангид-
рида. При погруженіи трубки съ цилиндромъ с въ
воду, бѣлый налетъ растворяется въ водѣ и ос-
тается только уголь, который и плаваетъ въ
видѣ черныхъ хлопьевъ. Но не всѣ тѣла предста-
вляютъ изъ себя соединеніе нѣсколькихъ веществъ,
такъ напр. кислородъ, мѣдь и углеродъ никаки-
ми силами нельзя разложить на составныя ча-
сти. Подобныя тѣла въ отличіе отъ составныхъ
называются ПРОСТЫМИ или ЭЛЕМЕНТОМИ.
Точное число простыхъ тѣлъ нельзя назвать поэ-
му что есть возможность полагать, что съ вве-
деніемъ въ науку точныхъ пріемовъ анализа, нѣко-
торыя тѣла, называемыя у насъ элементами
могутъ быть разложены, т. е. оказаться слож-
ными тѣлами. Но приблизительно простыхъ
тѣлъ около 70. Для удобства элементы принято

обозначать начальными буквами ихъ латинскихъ названій. Такъ напримѣръ, водородъ обозначается буквой H (аш) (Hydrogenium); кислородъ – O (Oxigenium) азотъ – N (Nitrogenium), Углеродъ – C (carbonium) и т.д.

Если всѣ первыя буквы названій элементовъ одинаковы, какъ напр. углеродъ C и мѣдь (Cuprum), тогда обозначаютъ начальной буквой, присоединяя къ ней первую гласную или согласную. Мѣдь въ отличіе отъ углерода обозначается – Cu, ртуть (Hydrargium) отъ водорода H черезъ Hg. Химическія всѣ соединенія нѣсколькихъ элементовъ обыкновенно знаками этихъ элементовъ поставленныхъ рядомъ. Такъ, всѣ извѣстное намъ соединеніе угольный ангидридъ состоящій изъ C и O обозначается черезъ CO_2, вода – HO. Но какъ мы вскорѣ увидимъ, что эти обозначенія не совсѣмъ вѣрны. Для буквеннаго выраженія какого либо соединенія требуется еще знать количественный составъ входящихъ въ соединеніе тѣлъ Подобныя буквенныя выраженія наз. на химическомъ языкѣ формулами.

Условія образованія химическихъ реакцій и разница ихъ отъ смѣсей

Элементы въ свободномъ состояніи, т.е. не связанные съ другими элементами, встрѣчаются очень рѣдко

мы должны указать только на азотъ и кислородъ находящіеся въ свободномъ состояніи въ воздухѣ, на углеродъ, встрѣчающійся въ чистомъ состояніи въ видѣ алмаза и на золото, серебро и ртуть встрѣчающіеся также въ свободномъ состояніи. Всѣ же остальныя находящіеся въ природѣ тѣла, представляютъ изъ себя соединенія нѣсколькихъ двухъ т. е. тѣлъ сложныхъ

Но прежде чѣмъ приступить къ дальнѣйшему изложенію нашего курса, покажемъ условія при которыхъ проявляется химическое сродство, т. е. та сила, благодаря которой изъ нѣсколькихъ веществъ получается одно отличающееся отъ первоначальныхъ внутреннимъ составомъ, или иначе говоря, благодаря которой получается химическая реакція и различіе химическихъ реакцій отъ обыкновенныхъ смѣсей.

Первое условіе образованія химическаго сродства это соприкосновеніе, потому что сила эта обладаетъ способностью не дѣйствовать на разстояніи (достаточно самой тонкой стеклянной перегородки, для того, чтобы не произошла химическая реакція) Для того, чтобы испытуемыя тѣла пришли въ соприкосновеніе нужно нѣчто, которымъ и

служатъ различные агенты. Одинъ изъ важнѣйшихъ агентовъ является теплота, при чемъ одни тѣла требуютъ для успѣшнаго хода реакціи между ними значительнаго тепла, другія же довольствуются слабымъ нагрѣваніемъ. Для подтвержденія нашихъ словъ, вспомнимъ образованіе фосфорнаго ангидрида изъ фосфора. Для горѣнія фосфора необходимо не только присутствіе кислорода, находящагося въ воздухѣ, но еще необходимо фосфоръ нагрѣть до извѣстной температуры, что мы и дѣлаемъ, зажигая его. Нагрѣтыя части фосфора, соединяясь съ кислородомъ загораются нагрѣвая сосѣднія частицы; тѣ въ свою очередь нагрѣваютъ слѣдующія первыя по отношенію къ близлежащимъ къ нимъ и такимъ образомъ фосфоръ сгораетъ.

Подобно тому, какъ горѣніе фосфора обусловливается его нагрѣваніемъ, такъ точно и каждая химическая реакція идетъ при извѣстномъ физическомъ или механическомъ условіи. Образованіе нѣкоторыхъ соединеній (хлора съ водородомъ) происходитъ подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта. Подобнаго рода агентомъ служитъ и электричество, такъ какъ электричество моментально производитъ высокую температуру. Но эти условія служатъ не

только образованию соединений (реакц. соединений), но и разложению сложного тела на составные части (реакция разложения) Магнезит разлагается нагреванием на составные части; вода разлагается электрическим током на водород и кислород, солнечный свет разлагает соединения серебра с хлором, с йодом и бромом, на чем и основано употребление их в фотографии. Таким образом теплота в одно и тоже время служит элементом способствующим соединению тел и элементом разрушающим сложные тела. Чтобы разъяснить себе эту неясность заметим, что во время соединения теплота действует противоположно сцеплению и потому она действует в тоже сторону, как и соединение Для объяснения разложения теплотой сложного тела, заметим что теплота есть живая сила частичек. При повышении температуры живая сила увеличивается, амплитуда колебания также увеличивается и частички отдаляются. Указав на условия образования химического средства постараемся показать на различие химического соединения отъ простой смеси. Соединение железа съ серой" представляетъ собою черный порошекъ, на видъ ка-

двуйійся однородными не разсматривая этих смесь въ микроскопъ мы сразу увидимъ частицы железа и серы каждые въ отдѣльности. Это та не однородность и есть отличительная черта смѣси.

I Всякое химическое соединеніе есть тѣло однородное.

Растирая нашу смѣсь мы черезъ нѣсколько время не получимъ по цвѣту почти такой же порошокъ но ужъ не въ микроскопъ, ни какими другими способами нельзя будетъ обнаружить неоднородности этого состава. Вторая отличительная черта химическихъ соединеній есть слѣдующая

II всякое тѣло входящее въ составъ смѣси не теряетъ ни одного изъ своихъ свойствъ и не пріобрѣтаетъ ни одного новаго.

Для подтвержденія сказаннаго произведемъ опытъ Смѣшивая два газа хлоръ и водородъ изъ которыхъ 2½ объема перваго растворяется въ одномъ объемѣ воды, и 0,02 объема водорода въ 1 объемѣ воды, получимъ безцвѣтную почти смѣсь, такъ что микроскопомъ нельзя опредѣлить смѣсь это или химическое соединеніе. Обращая принимая во вниманіе II-й отличительный способъ мы въ случаѣ смѣси до-

чены бы были получить вещество со свойствами средними по отношению к веществам составляющим его. Такъ удѣльный вѣсъ смѣси должен бы быть среднимъ ариѳметическимъ удѣльныхъ вѣсовъ ея составныхъ частей; тоже самое можно сказать относительно растворимости смѣси. Но если замѣнить нашей смѣси (хлору + водороду) тепло, то произойдетъ вспышка и приобрѣтеніе новыхъ свойствъ (въ 1 объемъ воды растворяется 450 объемовъ хлористаго водорода) ужасенъ на образованіе химической реакціи.

Законы химическихъ взаимодѣйствій

До сихъ поръ мы разсматривали химическія явленія съ ихъ качественной стороны. Изучая реакціи съ количественной точки зрѣнія, мы наткнемся на нѣкоторую правильность, законность. Прежде всего мы замѣтимъ, что всякому соединенію отвѣчаетъ предѣлъ, такъ для образованія фосфорнаго ангидрида требуется всегда 62 вѣсовыхъ частей фосфора и 80 вѣс. частей кислорода, для хлористаго водорода — 1 вѣс. часть водорода и 35,5 частей вѣс. хлора и если бы мы взяли къ 62 частямъ

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т
БИБЛИОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

фосфора прибавить кромѣ 31 г [illegible] еще одну часть, то увидимъ, что [illegible] никакъ нельзя

Для показанія предѣла насыщенія на опытѣ возьмемъ кислоту и щелочь (растворъ основанія въ водѣ). Кислоты вообще обладаютъ способностью измѣнять цвѣта цвѣточныхъ красокъ. Возьмемъ одно изъ такихъ веществъ, напримѣръ (растворъ вещества, получаемаго зрошеніемъ мховъ) обладаетъ тоже способностью измѣнять свой синій цвѣтъ отъ дѣйствія кислоты въ красный. Основаніе же производитъ дѣйствіе обратное кислотѣ; цвѣтъ лакмуса, подвергшагося дѣйствію кислоты, изъ краснаго дѣлается синимъ. Продукты соединенія основаній и кислотъ - солей на лакмусъ не дѣйствуютъ. Итакъ возьмемъ основаніе окрашенное въ синій цвѣтъ. Приливая кислоты такъ, чтобы ея было меньше основанія мы въ цвѣтѣ не замѣтимъ перемѣны, потому что нѣкоторое количество основанія остается свободнымъ и сохраняетъ синій цвѣтъ. Затѣмъ наступитъ моментъ, когда вся кислота соединится со всѣмъ основаніемъ, на это укажетъ синевато красный цвѣтъ жидкости. Приливая одну лишнюю каплю кис-

14/1133

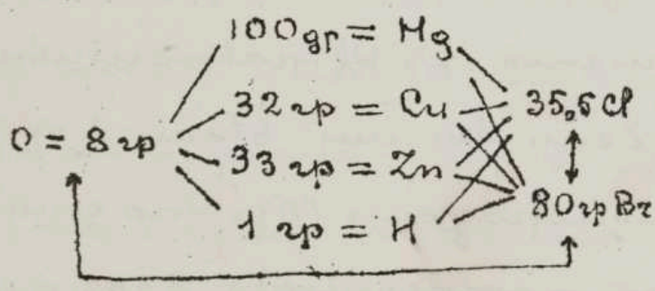
лоты, жидкость сделается красной, а именно как для основания опять заставим её принять жидкость голубоватый цвет. Этот опыт показывает на сколько резко определена граница образования соединений, и в каких бы пропорциях мы не повторяли этот опыт, всегда получим бы, что для насыщения данного количества основания необходимо и достаточно совершенно определенное количество кислоты

Но чтобы уловить правильность между предыдущими, сравним весовые количества некоторых элементов с весовым количеством одного элемента. Возьмем 100 гр Hg (ртути) и будем пропускать через неё хлор. Так как хлор обладает способностью соединяться со всеми металлами, то он соединится со ртутью, т. е. вся 100 гр. ртути соединится с хлором. Свяжем ртуть до опыта и полученное соединение (кристаллический порошок) после опыта, мы найдем, что после опыта вместо прежних 100 гр. у нас получится 135,5 гр.; следовательно 100 гр ртути присоединили к себе 35,5 гр. хлора. Для дальнейшего рассуждения воспользуемся реакцией двойного обмена. В растворе полученного соединения

(сулемы) въ водный опущенную мѣдную пластинку. Черезъ нѣкоторое время мы замѣтимъ, что пластинка покрылась сѣрымъ налетомъ (ртутью) а жидкость приняла характерный цвѣтъ мѣдныхъ соединеній – синевато-зеленый. Слѣдовательно въ соединеній хлора съ ртутью, мѣдь стала на мѣсто ртути. Вынувши пластинку до и послѣ опыта, мы замѣтимъ, что 35,5 гр. хлора соединились съ 32 гр. мѣди (Cu) Въ мѣдный растворъ дѣйствуютъ цинковой палочкой; цинкъ покрывается мѣдью, а мѣдь въ растворѣ замѣщается цинкомъ. Изъ окончанія опыта, на что намъ укажетъ изчезновеніе цвѣта жидкости (изъ цвѣтной въ безцвѣтную), вынувши пластинку, въ съ которой до опыта былъ извѣстенъ, найдемъ убыль цинка (Zn) на 33 гр. Слѣдовательно эти 33 гр. Zn (среднеэквивалентъ) замѣщаютъ тоже (35,5 гр) количество хлора (Cl). Но если 35,5 гр. Cl соединить съ водородомъ (H), то послѣдняго потребуется 1 гр. Всѣ эти числа по отношенію къ Cl равносильны или эквивалентны. Если бы мы взяли 1 гр H и соединили бы его съ кислородомъ (O), то замѣтили бы, что послѣдняго потребуется 8 гр, а если бы кислородъ соединили съ другими ранѣе ука-

земными элементами, то увидим бы, что 8 гр. О притягивают 100 гр. Hg, 32 гр Cu, 33 гр Zn. Этот опыт показывает, что эти числа не случайно эквивалентны по отношению к Cl, но они эквивалентны и относительно O и как покажут дальние исследования они эквивалентны относительно всех элементов с которыми способен соединяться хотя один элемент из ряда взятых нами элементов Hg, Cu, Zn, H, Cl, O. Так если 1 гр. H соединить с 80 гр. брома (Br), то Cl соединится с 80 гр. Br. — 35,5 гр., Zn — 33 гр., Hg — 100 гр. O — 8 гр. и т. д. Из всего этого вытекает закон называемый законом **Эквивалентности**, который читается так: **Всякий элемент, вступающий в соединение, приносит с собой постоянный определенный характерный для него вес.** Все эти числовые соотношения между элементами изображены на таблице I где указано в каком количестве могут соединяться или замещаться в соединениях эти элементы.

Таблица I



Но правильность въ соединеніяхъ не ограничивается одними только законами эквивалентности. Замѣтимъ, что Zn даетъ только одно соединеніе но есть такіе элементы которые даютъ 2, 3 и болѣе соединеній. Такъ H съ O образуетъ 2 соединенія: воду и перекись водорода. Отношеніе H къ O въ первомъ случаѣ равно 1:8, а во второмъ 1:16 Примѣромъ подобныхъ соединеній служатъ и соединеніе углерода (C) съ O; образуется также 2 соединенія: окись углерода, гдѣ на 6 вѣсовыхъ частей C приходится 8 частей O и угольный ангидридъ гдѣ на 6 вѣсовыхъ частей C приходится 16 вѣс. частей O. Бываютъ отношенія еще сложнѣй. Такъ желѣза (Fe) съ O даетъ 2 соединенія: закись желѣза, гдѣ на 28 частей Fe приходится 8 час. O и окись желѣза, гдѣ на 56 частей Fe приходится 24 ч. O.

Изъ всѣхъ этихъ примѣровъ видно, что вѣсовыя числа суть кратныя эквивалентамъ. Такъ количества O въ соединеніяхъ его съ H, C, Fe, т. е. 8, 16, 24 суть кратныя его эквиваленту 8; количества Fe, входящія въ соединеніе его съ O: 28, 56 суть также простыя кратныя между собою. Подобныя факты послужили къ установленію законовъ

ским химиком Дальтоном въ начальномъ столѣтіи второго закона химіи называемымъ закономъ кратныхъ отношеній или кратныхъ пропорцій, который состоитъ въ томъ что если два какіе нибудь элемента образуютъ вмѣстѣ нѣсколько соединеній, то количества, въ которыхъ входитъ въ соединеніе каждый изъ нихъ, находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ
Законъ эквивалентности и законъ кратныхъ отношеній легко объясняются такъ называемой атомистической гипотезой, предложенной Дальтономъ вслѣдъ за открытіемъ закона кратныхъ отношеній.

Атомистическая гипотеза

Какъ скоро въ наукѣ утверждаются законы, обнимающіе болѣе или менѣе обширное поле, тогда становятся необходимыми научныя гипотезы поясняющіе эти законы. Современная химія принимаетъ атомистическую гипотезу, подтверждающуюся всѣми извѣстными наукѣ фактами; но говоря объ атомистической гипотезѣ, нужно ясно отда-

ко отличать самые законы отъ гипотезы, которая служитъ только пріемомъ для объясненія законовъ, способомъ для удержанія ихъ въ памяти и средствомъ для облегченія ихъ примѣненія. Одна гипотеза можетъ съ теченіемъ времени замѣниться другой, но законы останутся всегда тѣми же.

Атомистическая гипотеза предполагаетъ, что тѣла вообще не непрерывны, а состоятъ изъ обособленныхъ очень маленькихъ частицъ, связанныхъ между собою молекулярными силами. Эти частицы, наз. атомами, опредѣленной величины и недѣлимы; но абсолютная ихъ недѣлимость не важна достаточно только принять, что атомъ представляетъ собою плотный комплектъ матеріи, который не дѣлится подъ вліяніемъ силъ природы и которую мы не въ состояніи раздѣлить никакими средствами. Это предположеніе имѣетъ значительную степень вѣроятности; такъ напр., мы не можемъ себѣ объяснить иначе сквозность, пористость, свойство присущее всѣмъ твердымъ тѣламъ какъ предположивъ, что тѣла состоятъ изъ очень маленькихъ частицъ матеріи, раздѣленныхъ пустыми промежутками. Многія другія физическія явленія объя-

нются подобными во всех отношениях; так кинетическая теория газов основана также на допущении существования атомов.

Исходя из этой гипотезы мы можем объяснить законы эквивалентности и законы кратных отношений

Если мы имеем два элемента, различные между собою по химическим и физическим свойствам, между прочим и по весу, то очевидно, что различие атомов элементов не зависит от количеств, в которых мы их рассматриваем, т. е. если существует разница в свойствах при данных количествах, то она будет существовать и при количествах меньших чем данные, и даже тогда когда мы возьмем самые маленькие частицы – атомы последней предъ делимости Следовательно атомы различных элементов будут отличаться между собою по своим свойствам и по весу, но абсолютные веса атомов различных тел, вследствие их малой величины трудно и даже почти невозможно определить. Поэтому при вычислениях употребляются их относительные веса, при чем за единицу сравнения само собою разумеется принимается наименьший атом. Возьмем

атомъ водорода за единицу и предположимъ, что атомъ кислорода вѣситъ въ 8 разъ болѣе, углерода въ 6 разъ, азота въ 86,5, ртути въ 100 разъ и т. д. и вообще, что вѣсъ атома по отношенію къ водороду равенъ его эквиваленту (Мы послѣ покажемъ, что во многихъ случаяхъ это есть наименьшій вѣсъ).

Если теперь два тѣла соединяются между собой 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 такимъ образомъ: 1 атомъ H связываетъ 1 атомъ O и такъ какъ атомъ кислорода въ 8 разъ тяжелѣе атома водорода, и онъ принесетъ атомъ вѣсъ съ собой въ соединеніе, то отношеніе вѣсовъ въ образовавшимся соединеніи будетъ 1 : 8. Если возьмемъ большее количество водорода положимъ такое, что въ немъ заключается n атомовъ, тогда оно вѣситъ n единицъ атомнаго вѣса, а соотвѣтствующее количество кислорода будетъ состоять изъ n атомовъ и вѣсить 8 n единицъ; отношеніе между вѣсами будетъ какъ и прежде n : 8 n = 1 : 8.

Точно также если хлора взять 35,5 что при всяком количестве соединения его с водородом, отношение между весами H и Cl будет : 1 : 35,5 .. 2 вообще при соединении двух каких нибудь элементов количества этих элементов будут соответствовать весам их атомов, взятых относительно веса атома водорода и отношение между этими двумя количествами будет равно отношению между весами атомов

Положим мы имеем какое нибудь соединение состоящее из нескольких атомов двух элементов Мы можем получить из него другое соединение тех же элементов, придавая к прежнему соединению атомы того или другого элемента или все придавая по атому каждого, или вообще придавая несколько атомов одного и несколько атомов другого, но непременно целое число атомов, так как они недельимы. Каждый присоединенный атом принесет свой вес и весь этот повторится столько раз сколько было присоединено атомов так что веса каждого элемента в обоих соединениях будут простые кратные от веса его атома который мы принимаем равным весу эквивалента.

Например мы имеем соединение водорода съ кислородомъ – воду, где 1 атомъ водорода соединен съ 1 атомомъ кислорода ①⑧; придавъ къ нему одинъ атомъ кислорода ⑧①⑧, мы получимъ другое соединение тѣхъ же элементовъ – перекись водорода – где отношение вѣсовъ будетъ 1:16, а 16 и 8 суть числа кратныя отъ 8. Мы разсматривали также соединения азота съ кислородомъ – закись и окись азота. Въ первомъ соединении отношение вѣсовъ было 28:8, слѣдовательно здѣсь одинъ атомъ азота связывается одинъ атомъ кислорода ㉘⑧; другое же соединение получится изъ этого черезъ прибавку 1 атома азота и двухъ атомовъ кислорода ㉓㉘⑧⑧⑧; отношение вѣсовъ будетъ 56:24; здѣсь 56 – вѣсъ азота – будетъ кратное отъ 28 – вѣса атома азота и вѣсъ кислорода 24 – кратное отъ 8 – вѣса атома кислорода.

Изъ всего ранѣе изложеннаго нами можно заключить о томъ какъ возможно знать атомные вѣса элементовъ; не говоря уже о томъ, что отъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ зависятъ количества, въ которыхъ они входятъ въ соединение и свойства элементовъ зависятъ отъ него и съ его измѣнением измѣняются они. Послѣдствіе этого знаніе

постоянной 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 другими 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 между нѣсколькими атомными вѣсами вслѣдствіе того, что для каждаго соединенія элементъ имѣетъ какъ бы особые эквиваленты. Поясните это примѣромъ.

Мы упоминали о двухъ соединеніяхъ водорода съ кислородомъ, о водѣ, гдѣ на 1 вѣсовую часть H приходится 8 ч. O и о перекиси водорода, гдѣ на 1 ч H приходится 16 ч O. Слѣдовательно для воды эквивалентъ кислорода будетъ 8, а для перекиси водорода 16. Такъ что при назначеніи атомнаго вѣса кислорода намъ представляется выборъ между 8 и 16 и такъ какъ мы еще знаемъ не имѣемъ намъ еще никакого права на выборъ того или другого эквивалента. Поэтому мы можемъ принять за атомный вѣсъ кислорода или 8 или 16.

Сообразно съ этимъ мы можемъ написать формулы этихъ соединений. Если примемъ вѣсъ атома кислорода равнымъ 8, то формула воды будетъ HO, а перекиси водорода HO_2, если же допустимъ, что атомный вѣсъ кислорода равенъ 16, то формула воды — H_2O (отношеніе вѣсовъ 2:16 = 1:8) а перекиси водорода HO

Чаще всего представляется намъ и относительно другихъ элементовъ, образующихся нѣсколько рядовъ соединений. Такъ углеродъ образуетъ съ кислородомъ два соединенія: окись углерода (отношеній атомнаго вѣса C къ атомному вѣсу O = 6:8) и угольный ангидридъ (отношеніе вѣсовъ 6:16). Сообразуясь съ этими соединеніями, мы можемъ принять вѣсъ атома углерода напр. равнымъ 3 и формулы будутъ C_2O и C_2O_2 или же для C атомн. вѣсъ возьмемъ равнымъ 12 (а для O = 16) тогда формулы будутъ $COиCO_2$

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 правило, благодаря которой можно съ точностью

установить часъ атомный вѣсъ; но для тѣхъ твердыхъ или зстлыхъ, не обращающихся въ газообразное состояніе это дѣло гораздо трудные и сложное нужно принять во вниманіе много соображеній, для того, чтобы вывести правильные атомные вѣса.

Между прочимъ теперь дознано, что атомные вѣса нѣкоторыхъ элементовъ такъ называемыхъ двухъ атомныхъ, какъ напр.: O, Cu, Zn, Ca, Sr и др. равны не просто ихъ эквивалентамъ, какъ полагали прежде да и теперь еще принимаютъ нѣкоторые ученые (впрочемъ немногіе), а двойному ихъ эквивалентамъ. Приводимъ здѣсь таблицу важнѣйшихъ элементовъ съ ихъ знаками, атомными вѣсами и эквивалентами.

Названіе Элементовъ	Знаки	Атом. вѣс	Эквив.	Названіе Элементовъ	Знаки	Атом. вѣс	Эквив.	Названіе Элементовъ	Знаки	Атом. вѣс	Эквив.
Азотъ	N	14	14	Водородъ	H	1	1	Кальцій	Ca	40	19,9
Алюминій	Al	27,3	13,5	Желѣзо	Fe	56	27,9	Кислородъ	O	16	7,98
Барій	Ba	137	68,4	Золото	Au	196	196,2	Кобальтъ	Co	58,6	29,3
Боръ	B	11	10,9	Іодъ	J	127	126,5	Кремній	Si	28	14
Бромъ	Br	80	79,7	Кадмій	Cd	112	55,8	Литій	Li	7	7,01
Висмутъ	Bi	210	207	Калій	K	39	39,03	Магній	Mg	24	11,97

Марганецъ	Mn	55	27,4	Свинецъ	Pb	207	103,2	Фосфоръ	P	31	30,96
Мышьякъ	As	75	74,9	Селенъ	Se	78	39,7	Фторъ	Fl	19	20,37
Мѣдь	Cu	63	31,6	Серебро	Ag	108	107,6	Хлоръ	Cl	35,5	35,3
Натрій	Na	23	23	Стронцій	Sr	87	43,6	Хромъ	Cr	52,4	26,2
Никкель	Ni	58,6	29,3	Сурьма	Sb	122	119,6	Цезій	Cs	132	133
Олово	Sn	118	58,7	Сѣра	S	32	15,99	Цинкъ	Zn	65	32,4
Платина	Pt	196,7	97,1	Теллуръ	Te	128	62,5				
Ртуть	Hg	200	99,9	Углеродъ	C	12	5,99				

Прежде говоря о знакахъ элементовъ, мы придавали имъ исключительно качественное значеніе, т. е. знакъ H напримѣръ, изображалъ водородъ, не давая никакого понятія о количествѣ его; теперь же познакомившись съ понятіемъ объ атомахъ, мы будемъ придавать имъ 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. Если же мы напишемъ 2H или H_2 то это будетъ означать 2 атома водорода съ вѣсомъ равнымъ 2 и т. д. Если нужно обозначить какое нибудь соединеніе, то употребляется его формула; она состоитъ изъ знаковъ элементовъ, входящихъ въ это

соединение и такъ какъ вообще соединение вполнѣ охарактеризовано, если мы знаемъ какіе элементы и въ какомъ количествѣ входятъ въ него, то мы можемъ можемъ обозначить формулами всѣ возможныя соединенія; такъ напр., формула воды будетъ H_2O (два атома водорода и одинъ атомъ кислорода отношеніе вѣсовъ такое: 2:16 = 1:8) формула перекиси водорода будетъ HO, окиси углерода – CO, углекислоты – CO_2, закиси желѣза FeO, окиси желѣза Fe_2O_3

Формула подобно знаку элемента также имѣетъ кромѣ качественнаго значенія и количественное и мы можемъ помощью ея производить различныя вычисленія. Такъ напр., положимъ что мы имѣемъ 100 пуд. желѣзнаго блеска (желѣзная руда, представляетъ окись желѣза Fe_2O_3) и желаемъ знать сколько въ ней заключается чистаго желѣза. Это-го вычисляемъ по формулѣ общій частичный вѣсъ соединенія $Fe_2 = 112$, $O_3 = 48$, а $Fe_2O_3 = 112 + 48 = 160$; слѣдовательно въ 160 вѣсовыхъ частяхъ руды (окиси жел.) содержится 112 вѣсовыхъ частей металлическаго желѣза, а въ 100 пудахъ окиси желѣза будетъ заключаться количество желѣза, равное четвертому пропорціональному къ этимъ числамъ, а именно

$$160 : 112 = 100 : x \quad \ldots \quad x = \frac{112 \cdot 100}{160} = 70 \text{ пуд.}$$

На практике конечно получилось бы фосфора 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 здѣсь употребить потому, что каждая формула представляетъ собою нѣкоторый опредѣленный вѣсъ, а на основаніи закона вѣчности вещества мы имѣемъ — сумма вѣсовъ тѣлъ дѣйствующихся равна суммѣ вѣсовъ тѣлъ получающихся.

Выразимъ напр. уравненіемъ реакцію образованія чистой мѣди и воды изъ окиси мѣди посредствомъ отнятія у окиси мѣди О пропускаемымъ Н (смотри разложеніе малахита) Здѣсь между прочимъ замѣтимъ, что когда напр. химическаго тѣла, нельзя разложить его на составныя части, то въ такомъ

случаях употребляется пріемъ, имѣющій въ основаніи слѣдующее: на данное сложное тѣло мы дѣйствуемъ другимъ тѣломъ, имѣющимъ къ одной изъ составныхъ частей его большее сродство, чѣмъ сродство этой части къ оставшимся составнымъ частямъ. Такъ и въ данномъ случаѣ, на окись мѣди дѣйствуемъ водородомъ, имѣющимъ большее сродство къ кислороду, чѣмъ мѣдь. H соединяется съ O и получается въ результатѣ чистая мѣдь и вода. Слѣдовательно наша реакція напишется такъ: окись мѣди CuO + водородъ H и получается чистая мѣдь Cu и вода: $CuO+H=Cu+H_2O$, но во второй части нашего уравненія водорода 2 части, слѣдовательно мы должны взять и въ первой части уравненія 2 части водорода и наша формула приметъ слѣдующій окончательный видъ

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

Возьмемъ вторую сложную реакцію: разложеніе углекислаго газа пропусканіемъ его надъ нагрѣтымъ каліемъ K (смотри разложеніе мамонта) И такъ углекислый газъ CO_2+K получается окись калія K_2O + уголь C, т.е. $CO_2+K=K_2O+C$; но такъ какъ въ первой части уравненія O двѣ части, то мы должны передъ K_2O поставить цифру 2 (если бы мы по-

оставим цифру 2 в виде степени O^2 или вместо знака кислорода — O_2, то получим K_2O_2, а нам нужно получить окись калия, т. е. K_2O), что будет означать, что K_2O взято 2 части: $CO_2 + K = 2K_2O + C$; но теперь во второй части получилось 4 части K, следовательно, мы для равенства частей уравнения должны взять K 4 части:

$$CO_2 + 4K = 2K_2O + C \ldots . \text{ I}$$

Но K_2O в свою очередь реагирует с CO_2 и получается поташ K_2CO_3

$$K_2O + CO_2 = K_2CO_3 \ldots . \text{ II}$$

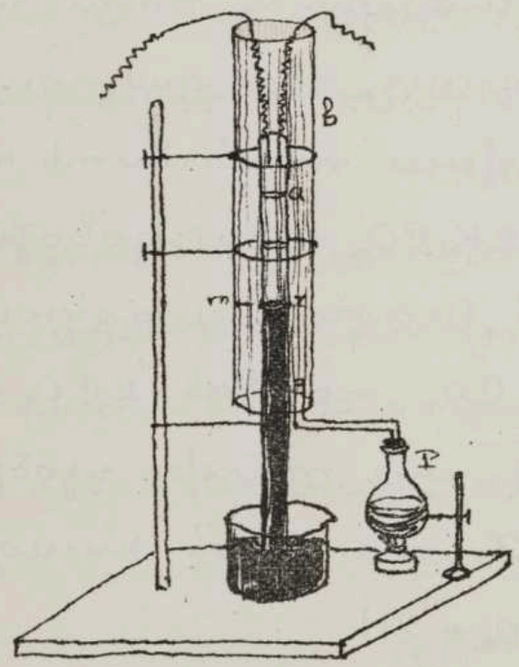
и так как реакции I и II происходят одновременно, то мы должны их соединить вместе, т. е. к K_2O мы должны прибавить столько CO_2, чтобы 2 у K_2O осталось и вместе с тем из K_2O получилось K_2CO_3. Мы видим, что для получения из $2K_2O$ $2K_2CO_3$ мы должны прибавить к $2K_2O$ $-2CO_2$, т. е. $2K_2O + 2CO_2 = 2K_2CO_3$ и следовательно окончательный вид этой реакции следующий $3CO_2$ (потому что к одному CO_2 прибав. $2CO_2$, то буд. $3CO_2$) $+ 4K = 2K_2CO_3 + C$. Точно также изображаем добывание водорода из Zn и серной кислоты (H_2SO_4):

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H.$$

Но химические уравнения имеют не только тео-

ретический интересъ, но и практический, именно мы напр. можемъ узнать сколько потребуется цинку и сѣрной кислоты для полученія опредѣленнаго по количеству водорода, нужнаго для наполненія колбы извѣстной вмѣстимости. Напишемъ ур-іе реакціи $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H$, подставивши ми дѣйствія знаки соотвѣтствующими вѣсами, получимъ: $65 + (2 + 32 + 64) = (65 + 32 + 64) + 2$ изъ этого ур-ія видно, что употребивши 65 кlgr. Zn получимъ 2 кlgr. H. Зная вѣсъ куб. метра водорода и вмѣстимость колбы, можно узнать, сколько потребуется цинка. Такъ же разсуждаемъ относительно H_2SO_4.

Объемныя отношенія



Обратимъ вниманіе на объемы газообразныхъ и парообразныхъ тѣлъ при ихъ соединеніяхъ. Впустимъ во внутреннюю трубку a 2 об. H и 1 об. O. Ртуть въ трубкѣ a при 100° стоитъ какъ разъ противъ перваго колѣна

Вторично такъ мы достовимъ эти газы соеди-

нить ся. Нагрѣвши трубку с парами изъ колбы P до 100° и опуская ее посредствомъ винта до тѣхъ поръ пока опять ртуть будетъ находиться подъ нормальнымъ давленіемъ мы увидимъ, что 1 об O + 2 об. H дают 2 объема водяныхъ паровъ. На одинаковыя давленія указываютъ уровни с ртути до и посль Вспышки они должны стоять противъ одной и тѣхъ же черточки. Точно такъ же можно показать что 1 об. H + 1 об Cl дают 2 объема хлороводорода HCl. Масса подобныхъ опытовъ послужили основаніемъ 2-хъ законовъ Гей-Люссака, извѣстныхъ подъ его именемъ.

I Если два элемента соединяются другъ съ другомъ въ газо= или парообразномъ состояніи, то объемы ихъ находятся въ простыхъ (1:2; 2:3; 1:3; и т.д.) отношеніяхъ между собою.

II При образованіи газо= или парообразныхъ соединеній, объемъ полученнаго соединенія находится въ простомъ отношеніи къ объемамъ соединяющихся газовъ.

Эти законы справедливы только для тѣхъ, находящихся въ газо= и парообразномъ состояніи; для тѣхъ же удобныхъ и твердыхъ подобная правиль-

ность такъ сложна и запутана, что трудно его руководиться при разнаго рода вычисленіяхъ и потому къ нимъ не применяются законы Гей-Люссака.

Но есть такія сложныя тѣла, гдѣ вышеописанными путями нельзя обнаружить законовъ Гей-Люссака. Такъ напр. соединеніе азота и водорода — амміакъ. Тогда употребляется иной пріемъ



Если возьмемъ эвдіометръ и наполнимъ его амміакомъ, то пропуская электрическій токъ, мы заставимъ это химическое соединеніе разложиться на H и N При этомъ замѣчается увеличеніе объема вдвое. Анализируемъ газы слѣдующимъ образомъ. Впускаемъ въ эвдіометръ O съ избыткомъ, образуется H_2O, O и N. Вводимъ щелочной шарикъ, смоченный сѣрной кислотой (Сѣрная кислота отнимаетъ всю влагу и въ эвдіометрѣ остается N и O. Кислородъ удаляется тѣмже шарикомъ, смоченнымъ щелочнымъ растворомъ пирогаловой кислоты. Опредѣляя объемъ занимаемый оставшимся N, мы найдемъ что азота $\frac{1}{4}$, а H — $\frac{3}{4}$. Слѣд. на 1 объемъ азота приходится 3 об. H. Но разъ какъ мы видѣли при разложеніи объемъ удваивается то слѣдователь-

но при соединении уменьшается вдвое, т.е. изъ 3 об. H и 1 об. N пол. 2 об: аммиака NH_3. Если мы обозначимъ черезъ v объемъ, черезъ p - вѣсъ, d - плотность то мы можемъ опредѣлить по формулѣ $v = \frac{p}{d}$ объемъ такого сложнаго тѣла, которое трудно получить соединеніемъ и разложеніемъ. Но прежде провѣримъ эту формулу. Возьмемъ p постояннымъ а d перемѣннымъ. Если p увеличится вдвое, то разъ количество увеличится, то частное увеличится вдвое Точно также формула остается справедливой и тогда когда положимъ d постояннымъ, а p перемѣннымъ. Положимъ хотимъ обнаружить законъ образованія кислороднаго соединенія азота NO - окись азота. Подставимъ вѣсъ N - 14 вмѣсто p въ формулу $v = \frac{p}{d}$, а вмѣсто d плотность N по отношенію къ воздуху = 0,97 мы получимъ $a = \frac{14}{0,97}$ Точно также мы можемъ разсуждать относительно кислорода и найдемъ объемъ O = b Отношеніе $\frac{a}{b} = 1$. Если мы возьмемъ всю частицу то частичный вѣсъ ея 14 + 16 = 30, а плотность = тоже опр. величинѣ. Какъ мы замѣтимъ, что объемъ окиси азота = 2a, т.е. 1 об. O + 1 об. N = 2 об NO.

Слѣдовательно элементы при ихъ соединеніяхъ обладаютъ прочностью по отношенію къ вѣсу

(законы эквивалентности и кратных пропорций) и к объему (законы Гей-Люссака) Отсюда естественно вытекает заключение, что между атомными весами элементов и их объемами в газо и парообразном состоянии должно существовать соотношение. Для обнаружения этого соотношения сравним веса равных объемов, т.е. плотности (можно сравнить объемы равных весов) Эти плотности по отношению к какой нибудь единице будут представлять удельные веса Если возьмем удельные веса газообразных элементов по отношению к воздуху, то мы не увидим никакой правильности, потому что за единицу принять воздух – механическая смесь Если же мы примем за единицу вес элемента полезного водорода, то удельный вес водорода =1, азота 14, кислорода 15,9 хлора 35,3. Мы замечаем что полученные цифры мало разнятся от соответствующих им атомных весов. Разница это объясняется ошибкой при очень трудной операции определения плотностей газов на этом основании мы принимаем, что удельные веса элементов в газообразном состоянии по отношению к водороду.

выражаются числами все числами, как и их атомные веса. Но удельные веса газообразных элементов суть числа относительные, следовательно справедливы для всяких объемов лишь бы эти объемы были равны между собою. Положим мы имеем равные объемы различных элементов: водорода, кислорода, хлора, азота; отношение весов этих объемов – 1 : 16 : 35,5 : 14. Если мы раздробим эти объемы на 2, 4, 8 и т. д. частей до атомов, т.е. до того момента, когда мы не в состоянии будем продолжать деление частицы водорода, то во все время деления отношение весов будет сохраняться. Но частица O, весящая в 16 раз более атома H есть атом кислорода; частица хлора, весящая в 35,5 раз более атома водорода есть атом хлора и т.д. следовательно если n^a часть данного объема H есть атом H, то n^a часть такого же объема хлора, азота,.. будут также по атому, а это показывает, что в равных объемах содержится по n атомов, т. е. атомы всех элементов занимают равные объемы. Но это утверждение не верно, потому что мы имеем дело с атомами и неоднократными пропорциями а следовательно правильное формулирование закона

«Вещества также, равные своим газообразным элементам содержат в себе равное число атомов.»

Рассмотрим подобные превращения на следующем примере. Возьмем частицу хлористого водорода HCl. Вес водорода весит 1, а Cl — 35,5, а поэтому вес частицы HCl весит 36,5. Если бы мы захотели раздробить эту частицу ⊕⊖, то увидели-бы, что этого сделать нельзя иначе пришлось бы делить самые атомы, а атомы недробимы, но мы можем раздробить эту частицу превратив H и Cl но тогда нарушится состав HCl. Такую частицу имеет каждое сложное тело и она носит название МОЛЕКУЛЫ. Определение ея следующее: молекулой называется самое мелкое количество сложного тела, существующее отдельно, сохраняя все свойства этого сложного тела Посмотрим опять же правильности в объемах такая частица. Из опытов найдено, что

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

$$1v\,N^2 + 1v\,O = 2v\,NO$$

$$1v\,H + 1v\,Cl = 2v\,HCl$$

Во всех этих превращениях взято наименьшее количество простых тел, могущих составить частицу сложного тела, т. е. взяты атомы простых тел а $3v\,H + 1v\,N$ дают частицу аммиака замыкающую

объемъ вдвое большій объема атома H; 1v N + 1v O дают частицу окиси азота занимающую объемъ вдвое большій объема атома H. Точно также 1v H + 1v Cl дают частицу HCl занимающую объемъ вдвое большій объема атома H. Но такъ какъ объемъ атома есть величина постоянная то и объемъ молекулы какъ объемъ всегда вдвое большій объема H есть величина постоянная, т. е. всѣ молекулы равны по объему; но такъ какъ эти представленія относились къ газамъ идеальнымъ, то онъ формулируется такимъ образомъ, а именно: равные объемы газовъ содержатъ одинаковыя количества молекулъ. Этотъ законъ очень важенъ въ химіи, а потому приведемъ еще одно доказательство этого закона. II Изъ опытовъ извѣстно, что 1v H + 1v Cl = 2v HCl но съ другой стороны въсовое уравненіе тѣхъ же элементовъ можно написать такъ H + Cl = HCl или nH + nCl = n HCl, гдѣ подъ H и Cl подразумѣваются атомы. Послѣднее уравненіе показываетъ что для насыщенія n атомовъ H потребуется n атомовъ Cl; сопоставляя уравненія 1 и 2 мы заключаемъ, что объемъ Cl равный объему H содержитъ n атомовъ. Объемная реакція образованія H_2O от-

функция: $2v H + 1v O = 2v H_2O$; в весовое уравнение: $2n H + n O = n H_2O$. Мы видим, что для насыщения $2n$ атомов H потребуется n атомов O. Сопоставляя же 1 и 2 уравнения мы заключаем, что для образования H_2O к объему H, содержащему $2n$ атомов нужно прибавить вдвое меньший объем O содержащий n атомов, а двойной такой объем, равный, следовательно, объему H будет содержать $2n$ атомов. На этих двух принципах мы заключаем что равные объемы газообразных элементов содержат равные количества атомов.

Исходя из определения объема водорода содержащего n атомов выведем подобный же закон для молекул, известный под названием закона Авогадро. Этот закон следующий: все молекулы газообразных сложных тел занимают объемы равные между собою и вдвое больше объемов атомов.

Как мы уже раньше сказали – объем M, содержащий n атомов нужно для всех наших опытов равный объем H, содержащий такое n атомов. Каждый из n атомов H, соединяясь с 1 атомом Cl образует частицу HCl: $1v H + 1v Cl = 2v HCl$. Но так

как у них и атомность водорода и т атомов Cl, то следовательно полученная и вышеназванных частиц HCl, занимающих объем вдвое больший объема и атомов H ed так как все атомизированы по объему, то следовательно и полученных частиц HCl занимают объем вдвое больший объема всего количества углерода и атомов, и следовательно одна частица занимает объем вдвое больший объема атома H вообще самое заключается и относительно образования воды. Если возьмем объем водорода, содержащий 2n атомов, то для соединения потребуется объем кислорода содержащий n атомов Каждые 2 атома водорода, соединяясь с 1 атомом кислорода образуют частицу воды; следовательно такая частица будет и как они уже знали они будут занимать объем равный объему взятого водорода: $2vH + 1vO = 2vH_2O$, т. е. и частицы занимают такой же объем, какой занимают 2n атомов, и следовательно каждая частица занимает объем вдвое больший объема атома. Вот закон Авогадро доказан. Из этого закона можно вывести важный вывод, основанный на свойстве общих всем материальным частицам, а именно удельный вес всякого сложного тела в газообразном

состоянии взятый по отношению к водороду равен половине его частичного веса т.е. если через M обозначим частичный вес, а через D плотность, то получим формулу, которая называется формулой Жерара: $M = 2D$ или

$$D = \frac{M}{2}$$

Докажем это: Возьмем объем атома H за вес 1 и атом Cl за вес 35,5. При соединении этих двух объемов получится объем HCl равный объему 2-х атомов H и за вес $1 + 35,5 = 36,5$ Половина объема этой частицы будет занимать следовательно объем равный объему водорода, вес которого принимается за единицу и весит $36,5 : 2 = 18,25$. Но если объем хлористого водорода весит в 18,25 раз больше равного ему объема водорода то это число 18,25 и будет выражать собою удельный вес HCl. А так 18,25 есть удельный вес HCl он равен половине 36,5, т.е. его частичного веса. Подобным образом мы можем доказать справедливость формулы Жерара беря пример NH_3, аммиак ($[NH_3] = 17$ = частичный вес $[NH_3] = 8,5$ – его удельный вес) – H_2O – воду ($[H_2O] = 18$ = част. в, $[H_2O] = 9$ – удел. вес) и т.д. А так нами теперь известно, что элементы состоят из атомов, которые все равны ме-

между собою, а молекула типа H_2 молекулы также равных между собою, но занимающая объем вдвое больший объемов атомов.

Формула Жерара имеет практическое значение определение истинного атомного веса. Возьмем уксусную кислоту, состоящую из H, O, C и определим относительное количество. Все три формулы CH_2O, $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$ при анализе получатся одно и тоже значение; но стоит определить плотность и мы сможем сказать, которая из них написана правильно $CH_2O = 12+2+16 = 30 = M = 2D$; $D = 15$. $C_2H_4O_2 = M = 60 = 2D$; $D = 30$. Из опыта известна плотность; она равна 30 следовательно формула $C_2H_4O_2$ написана верно.

Следовательно все тела в природе разпадаются на две группы: тела простые и сложные. Но чтоб существовать этим двум группам, то очевидно различие, чем должно-бы было существовать главным образом в количестве химического сродства и энергии: тела крепкие, которых атомы не связаны, должны-бы обладать большим химическим средством, тела сложные часть энергии которых затрачена на удержание атомов в частице; не этого не замечается. Чем

напримѣръ азотъ N простое тѣло, но соединяется прямо только съ (B) бромъ и (Ji) іодомъ между тѣмъ какъ HCl, NH_3 сложныя тѣла соединяются со множествомъ тѣлъ. Здѣсь является сомнѣніе въ существованіи рѣзкой границы между тѣлами простыми и сложными. Но математическое доказательство закона Авогадро основанное на законѣ Кинэзіуса, введеннаго на основаніи изслѣдованій Грегема и выведена, даетъ возможность разрѣшить наше сомнѣніе. Законъ Клаузіуса состоитъ въ слѣдующемъ: скорости истеченія газовъ черезъ малыя отверстія обратно пропорціональны корнямъ квадратнымъ изъ ихъ плотностей. Обозначая скорости истеченій двухъ газовъ черезъ C и C_1, а ихъ плотности черезъ D и D_1, получимъ $C : C_1 = \sqrt{D_1} : \sqrt{D}$. Необходимо замѣтить, что всякій газъ состоитъ изъ частицъ, двигающихся прямолинейно. Скорости движеній частицъ одного и того же газа могутъ быть не одинаковы между собой но средняя скорость частицы представляющая среднее ариѳметическое скоростей всѣхъ частицъ есть для каждаго газа величина постоянная. Но если только средняя скорость поступательнаго движенія двухъ га-

числа молекул газов тем больше и скорости истечения атомов газов через малые отверстия так что $c : c_1 = v : v_1$ или $v : v_1 = \sqrt{D_1} : \sqrt{D}$. Представим, что мы взяли газы в равных объемах. Так как объем равен весу деленному на плотность, то $\vartheta = \frac{P}{D}$; $\vartheta_1 = \frac{P_1}{D_1}$, но $\vartheta = \vartheta_1$ след. $\frac{P}{D} = \frac{P_1}{D_1}$ или $P : P_1 = D : D_1$ или $\sqrt{P} : \sqrt{P_1} = \sqrt{D} : \sqrt{D_1}$ или $v : v_1 = \sqrt{P_1} : \sqrt{P}$... (I) Гомофем думал, что объемы первого газа содержат n частиц и весь каждой частицы p, а второй n_1 частиц и весь каждой p_1. Весь объема первого газа можно написать так $P = np$, а второго $P_1 = n_1 p_1$. Подставляя вместо P и P_1 их величины в равенство (I) получим $v : v_1 = \sqrt{n_1 p_1} : \sqrt{np}$

Обозначая массы газов через m и m_1, находим их средние живые силы; они равны $\frac{mv^2}{2}$ и $\frac{m_1 v_1^2}{2}$. Но при одинаковой температуре и давлении живые силы одинаковы следовательно $\frac{mv^2}{2} = \frac{m_1 v_1^2}{2}$; $mv^2 = m_1 v_1^2$

$v^2 : v_1^2 = m_1 : m = p_1 : p$ или $v : v_1 = \sqrt{p_1} : \sqrt{p}$. Но так как мы раньше нашли $v : v' = \sqrt{n_1 p_1} : \sqrt{np}$, то $\sqrt{p_1} : \sqrt{p} = \sqrt{n_1 p_1} : \sqrt{np}$

$p_1 : p = n_1 p_1 : np$; $1 = \frac{n_1}{n}$ откуда $n = n_1$, т. е. в равных объемах газов при одинаковых условиях температуры и давления находится одинаковое число материальных частиц. Эти выведения справедливы как для простых тел и для слож-

ных газообразных тел, и так как все газы подчиняются закону Клаузиуса, то они должны подчиняться закону Авогадро, как следствию его, т.е. в равных объемах всех газов, содержится одинаковое число частиц. Но что это за частицы? Обратимся внимание на устройство частиц. Если мы положим, что молекулы состоят из отдельных друг от друга атомов, то это предположение будет неверно потому что тогда распадается само сложное тело, а если мы допустим, что атомы соединяются друг с другом и образуют молекулу равную по объему молекуле сложного тела, то это будет верно потому что подтверждается фактами с которыми мы в последствии и познакомимся. И так мы принимаем, что простые тела состоят не из отдельных атомов, а из групп атомов; помня правило наше, что в 1 частицах сложного тела содержится 2 п атомов простого тела то элементарная молекула простого тела состоит из 2 атомов. Откуда ясно почему простые тела не обладают большими средством Как только есть свободный атом так они тотчас соединяются с другими свободными ато-

лись, на это и тратится часть своей энергии.

В последнее время появился метод органического химика Рауля, который дает возможность определять вес частиц. Этот метод основан на следующем: точки замерзания различны для растворов и для чистых жидкостей. Понижение точки замерзания связано с ее частичным весом. Так если взять 100 частиц растворителя (хорошим растворителем служит бензол) и одну частицу растворимого, то точка замерзания растворителя понизится на 0,32°. Следовательно наблюдая по понижению можно определить частицу.

Для определения же атомного веса твердых тел служит закон теплоемкости. Но прежде чем формулировать закон, вспомним из курса физики, что называется теплоемкостью.

Из опытов известно, что если мы прибавим к 1 килограмму H_2O при 0°C 1 килограмм H_2O при 100° C, то полученная смесь будет иметь температуру +50°C

Но если к 1 килограмму H_2O при 0°C прильем 1 килограмм ртути при 100° то температура смеси будет равна +3,2°C, следовательно ртуть

охлаждением отъ 100° на 96,8° выдѣлила 3,2 единицы тепла и обратно 3,2 единицы тепла могутъ нагрѣть 1 килогр. ртути на 96,8°

Это то количество теплоты нужное для нагрѣванія одного килограмма всякаго вещества на 1° и называется теплоемкостью. Это для нагрѣванія всякаго вещества, а количество теплоты нужное для нагрѣванія 1 вѣсовой части H_2O (воды) на 1° наз. калоріей. Сравнивши теплоемкости различныхъ элементовъ съ ихъ атомными вѣсами, получимъ что $C : C_1 = P_1 : P$ гдѣ C и C_1 теплоемкости двухъ элементовъ, а P и P_1 ихъ атомные вѣса другими словами мы получимъ, что теплоемкости обратно пропорціональны атомнымъ вѣсамъ элементовъ. Изъ написанной пропорціи получимъ $P.C = P_1 C_1$, т. е. произведеніе теплоемкости на удѣльный вѣсъ есть величина постоянная для всѣхъ элементовъ. Отступленій отъ этого закона, назыв. закономъ Дюлонга и Пти, замѣчается въ жидкостяхъ, потому что здѣсь теплота идетъ не только на повышеніе температуры но и напримѣръ на расширеніе самаго тѣла. И такъ этотъ законъ служитъ для опредѣленія атомныхъ вѣсовъ твердыхъ тѣлъ и главнымъ обра-

зом металлов.

Укажем на отличительные признаки металлов и металлоидов этих двух классов на которые делятся все элементы и этим закончим наше введение заключающее в себе те законы и обобщения, которыя возможно было извлечь без знания частных свойств элементов.

Главныя внешния отличительныя признаки металлов суть следующия: непрозрачность, твердое тела, хорошо проводят теплоту, электричество, обладают металлическим блеском и ковкостью. Отличительныя внутренния черты металлов и металлоидов следующия: при электролизе соединений металлов и металлоидов на положительном полюсе выделяется металлоидъ, а на отрицательном металлъ.

Кроме всего этого как мы далее увидим, что элементы одной группы плохо соединяются (так при возд. металлов покрываются окисью), а элементы разных групп (металлы с металлоидами) образуют довольно прочныя соединения.

Изучение мы начнем с металлоидов и на первом месте поставим H и O как наиболее электроотрицательныя и очень важныя в научном отношении.

Металлоиды

Водородъ (H = 1)

Водородъ на земной поверхности въ свободномъ состояніи встрѣчается только въ вулканическихъ мѣстностяхъ. Самое распространенное соединеніе водорода это вода, которая представляетъ собой соединеніе H и O. Очевидно, что для полученія изъ воды чистаго водорода надо отнять у него кислородъ. Это тоже можно достигнуть дѣйствуя на H_2O такимъ тѣломъ, которое имѣло бы къ кислороду большее сродство чѣмъ водородъ. Такими тѣлами являются калій и натрій. Я васъ возьму натрій (Na). Натрій сохраняется въ нефти керосинѣ и дѣлаясь не содержащимъ кислорода веществами потому что, какъ мы уже сказали обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ кислороду. Опытъ совершится такъ, образомъ: возьмутъ водяемеръ наполненный ртутью и введутъ кусочекъ Na. Тамъ тотъ чтобы Na не соединился съ кислородомъ ртути его завертываютъ въ бумажку. Na, какъ легкій ртути всплываетъ со водой находящейся въ водяемерѣ надъ ртутью, водяемеръ наполняется водой и Na дѣй-

ствует на воду, отнимая О. Образующееся соединение содержит в себе Na_2O и часть H находившаяся в воде; таким что не весь водород выделяется, а только одна часть. Это соединение (NaHO) наз. гидратом окиси натрия. Раствор NaHO в воде окрашивает красный цвет лакмуса в синий, следовательно это есть основание. Уравнение реакции получения водорода этим способом следующее

$$2H_2O + Na_2 = 2NaHO + H_2$$

Натрий вследствие дороговизны заменяется другим металлом или (Zn) цинком. Пропуская пары воды сквозь фаянсовую трубку, нагретую до температуры красного каления мы достигаем разложения воды на водород и кислород.

Этого же разложения достигаем действуя мелко раздробленным цинком (цинковой пылью). Эта реакция происходит и при обыкновенной температуре но очень медленно

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

Полученная окись цинка ZnO + новая частица воды дают $ZnO + H_2O = Zn(OH)_2$

гидрат окиси цинка.

Эта реакция идет очень медленно но если прибавить

къ H_2O сѣрной или соляной кислоты то они увеличатъ ходъ реакціи, потому что присоединятъ свою энергію къ энергіи Zn для того, чтобы Zn разложилъ H_2O, а съ полученнымъ $Zn(HO)_2$ соединившись по уравненію

$$2HCl + Zn(HO)_2 = ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + Zn(HO)_2 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

(объ эти кислоты обладаютъ большимъ сродствомъ къ $Zn(HO)_2$)

Все вышесказанное приписадитъ на основаніи слѣдующаго: если уменьшить ходъ реакціи, то вводится новое тѣло, обладающее большимъ сродствомъ къ продуктамъ соединенія этихъ тѣлъ. Въ нашемъ примѣрѣ продуктъ соединенія былъ $Zn(HO)_2$ Но на самомъ дѣлѣ реакція между сѣрной или соляной кислотой и Zn дѣлается нѣсколько иначе, а именно

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

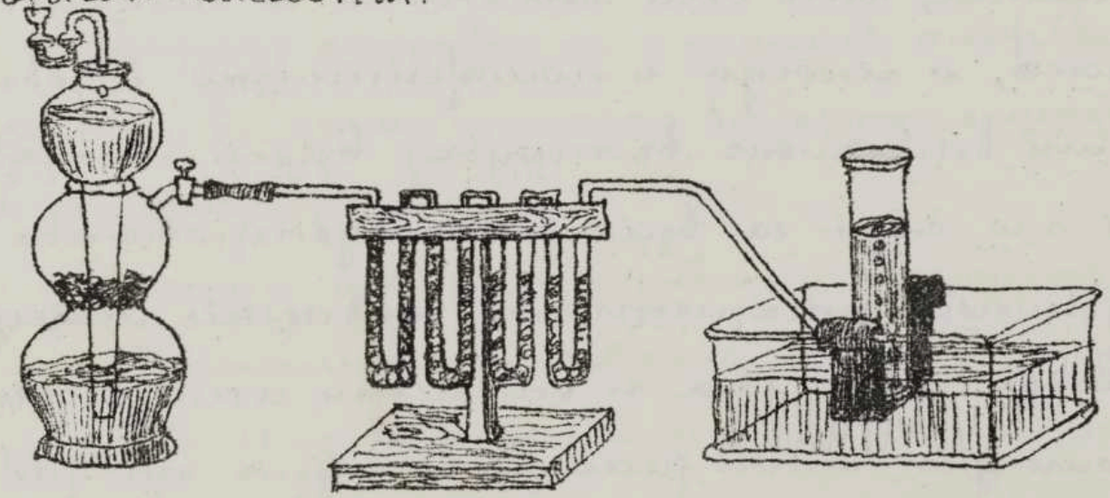
$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2$$

Zn не вытѣсняетъ водорода изъ сѣрной кислоты если послѣдняя находится въ чистомъ видѣ; но если ее разбавить водой то замѣчается выдѣленіе водорода. Простѣйшій приборъ служащій въ коемъ черезъ воронку доходящую почти до дна

сосуда наливают воду, а потом серную кислоту; разбавленная серная кислота касается цинка, находящегося на дне колбы и выделяющийся водород выходит через газоотводную трубку в. Но для получения непрерывной струи водорода употребляется прибор Кипа основанный на таком же принципе как и добывание водорода в колбе, т. е. здесь также употребляется цинк и разбавленная серная кислота но устройство самого прибора несколько иное.



Он состоит из соединенных между собою двух шаров а и в в верхнем горле ©, горло в плотно вставляется шар оттянутый в коническую трубку и служащий воронкой. В средний шар кладут цинк, а в верхний наливают серной кислоты.



Если затем открыть кран газоотводной труб

ки с то воздухъ выходитъ, а жидкость изъ верхняго шара высасывается въ шаръ d и наполнивъ его, поднимается въ шаръ b и отчистъ̀вуетъ на цинкъ. Тогда начинается реакція выдѣленія водорода Закрывая кранъ мы заставимъ газъ вытѣснять сѣрную кислоту изъ шара b, черезъ что прекратится и выдѣленіе водорода. Если опять открыть кранъ, то водородъ давленіемъ кислоты вытѣснится изъ сосуда; сама она поднимается до уровня цинка и реакція возобновится

Кромѣ того открывая кранъ вполнѣ или только отчасти мы можемъ регулировать выдѣленіе водорода. Иногда къ верхнему шару снаряда прикрѣпляется изогнутая съ расширеніями трубка надѣваніе которой не пропускаетъ на воздухъ газовъ получающихся въ этомъ приборѣ. Такъ какъ случается, что они бываютъ съ непріятнымъ запахомъ, а иногда и помодительно ядовиты, если же мы впустимъ въ трубку какой нибудь жидкости то слой ея вслѣдствіе устройства трубки совершенно прекратитъ сообщеніе между содержимымъ прибора и внѣшней атмосферой

Если для этой реакціи берутъ продажные цинкъ и сѣрная кислота, то вслѣдствіе примѣсей дающихъ

находящаяся въ немъ и самъ водородъ будетъ съ примѣсью другихъ веществъ; такъ напримѣръ продажный цинкъ всегда содержитъ мышьякъ, который примѣшивается къ выдѣляющемуся водороду въ видѣ мышьяковистаго водорода; изъ сѣрной кислоты черезъ отнятіе кислорода получается газообразное вещество, называемое сѣрнистымъ ангидридомъ (SO_2), а также и сѣроводородъ (H_2S)

Если при полученіи водорода цинкъ или железо употребляются, то къ полученному водороду примѣшиваются и различныя соединенія его съ углеродомъ (углеводороды). Это происходитъ отъ того, что железо и цинкъ содержатъ въ себѣ углеродъ. Особенно много углеводородовъ получается при употребленіи железа, такъ какъ оно содержитъ больше углерода чѣмъ цинкъ. При употребленіи соляной кислоты водородъ содержитъ примѣсь хлороводорода. И наконецъ во всѣхъ случаяхъ водородъ содержитъ примѣсь паровъ воды

Чтобы получить чистый водородъ, свободный отъ всевозможныхъ примѣсей его пропускаютъ черезъ рядъ U-образныхъ трубокъ, наполненныхъ различными веществами поглощающими примѣси, такъ напр. на черт. изображенъ приборъ B, со-

стоящій изъ 4-хъ такихъ трубокъ; первая наполнена пемзой (минеральное вещество, состоящее изъ кремневыхъ соединеній – силикатъ; ее толкутъ, пока онѣ стираются и мелкіе кусочки употребляютъ въ дѣло) смоченной щелочью $NaCl_2$; она задерживаетъ хлоръ и сѣроводородъ H_2S, образуя съ ними нелетучія соединенія. Вторая трубка содержитъ пемзу, смоченную ѣдкимъ натромъ (NaHO) и служитъ для задерживанія всѣхъ кислотъ кромѣ SO_2. Особенно необходима эта трубка когда водородъ получается при помощи соляной кислоты (HCl); далѣе идутъ двѣ трубки назначенныя для поглощенія H_2O; первая изъ нихъ наполнена хлористымъ кальціемъ ($CaCl_2$), веществомъ сильно поглощающимъ воду, такъ что оставленный на воздухѣ онъ расплывается, а другая наполнена пемзой смоченной сѣрной кислотой.

Физическія и химическія свойства водорода.

Водородъ представляетъ собою безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса; онъ сильно преломляетъ свѣтъ и обладаетъ нѣкоторою теплопроводностью, чѣмъ отличается отъ другихъ газовъ. Подвергнутый весьма низкой температурѣ (–140°C) и сильному дав-

лению (600 атмосферъ) онъ былъ сжиженъ учеными Пикте и Кальете въ жидкость сине-стальнаго цвѣта и непрозрачную и посылаемую на разстояніе- ный металлъ или на ртуть. Эта жидкость на- чинаясь способна даже затвердѣвать

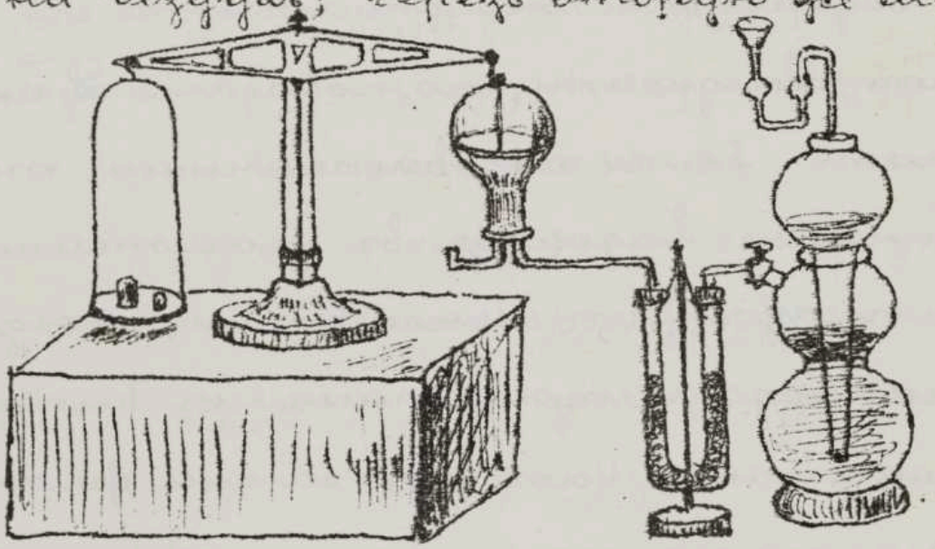
Въ 1886 г. Орфеевскій и Ольшевскій наблюдали сжиженный водородъ и они описываютъ его въ ви- дѣ прозрачной жидкости, но показанія Пикте слѣ- дуетъ считать болѣе основательными, такъ какъ Пикте наблюдалъ водородъ въ значительномъ ко- личествѣ и продолжительное время, тогда какъ Орфеевскій наблюдалъ только мениск выпекаю- щаго водорода, такъ какъ онъ сейчасъ же по выхо- дѣ испаряется

Газообразный водородъ весьма мало растворимъ въ водѣ: 100 объемовъ воды растворяютъ только 1,9 объема водорода, поэтому его можно собирать надъ водой.

Удѣльный вѣсъ водорода по отношенію къ возду- ху равенъ 0,06926, такъ что онъ въ 14,44 раза легче воздуха. Водородъ представляетъ изъ себя самый легкій изъ всѣхъ извѣстныхъ газовъ, поэтому при- нимаютъ обыкновенно его удѣльный вѣсъ за едини- цу, и вѣса другихъ газовъ вычисляютъ уже по от-

Помещено къ нему.

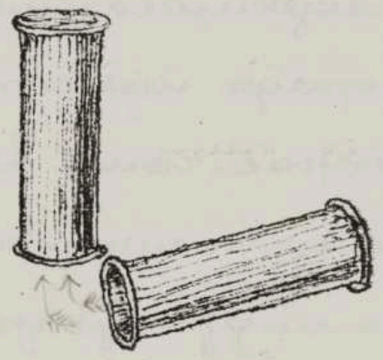
Что водородъ легче воздуха можно доказать слѣдующимъ образомъ. На одномъ концѣ коромысла точныхъ вѣсовъ привѣшивается опрокинутая пустая колба, затянутая пробкой, сквозь которую проходятъ двѣ трубки одна изъ нихъ выходитъ прямо на воздухъ; черезъ вторую же можетъ вса-



дить водородъ. Эта колба вмѣстѣ съ трубками уравновѣшивается предварительно соотвѣтствующимъ грузомъ. Если мы станемъ пропускать водородъ до тѣхъ поръ пока можетъ быть увѣренными, что вся колба наполнена имъ и затѣмъ приведемъ вѣсы въ дѣйствіе, то окажется что чашка с грузом перетянетъ и что слѣдовательно колба наполненная водородомъ вѣситъ меньше, чѣмъ когда она была наполнена воздухомъ

Легкость водорода можно еще показать, напол-

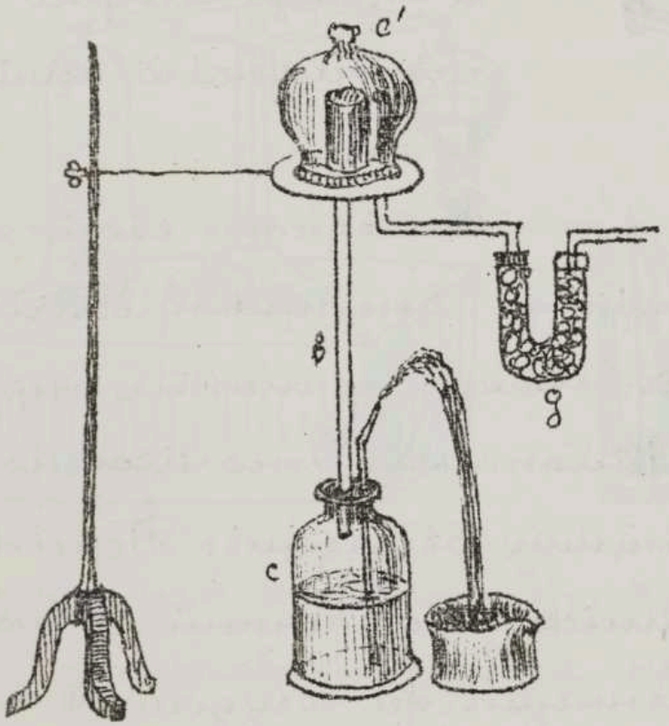
ниѣ имѣ комодіевый балонъ; этотъ балонъ будучи предоставленъ самому себѣ станетъ подниматься вверхъ подобно воздушному шару. Помѣщаясь легкостью водорода его можно собирать вытѣсненіемъ воздуха въ цилиндръ открытый отверстіемъ книзу а также можно переливать изъ низшаго цилиндра въ верхній.



Вслѣдствіе своей легкости и подвижности водородъ быстро просачивается и диффундируетъ сквозь пористыя перепонки растительныя и животныя. Это можно показать на опытѣ слѣдующимъ образомъ: Берется сосудъ изъ необожженой глины соединенный стекляной трубкой съ стекляннымъ же сосудомъ @ изъ котораго выходитъ еще другая трубка d. Въ этотъ сосудъ наливается вода, окрашенная лакмусомъ въ красный цвѣтъ.

Пористый цилиндръ a покрывается стекляннымъ колпакомъ c', который наполняется водородомъ, выдѣляющимся изъ аппарата и опущенной въ трубку d. Между водородомъ, наполняющимъ

колпакъ и воздухомъ находящимся внутри пористаго цилиндра происходитъ диффузія подобно тому какъ между двумя жидкостями, раздѣленными пористой перепонкой удобно произойти явленіе эндосмоса и экзосмоса, но такъ какъ по закону Кнудзуса водородъ можетъ диффундировать въ 4 раза быстрее чѣмъ воздухъ, то



слѣдовательно внутри цилиндра давленіе увеличивается вслѣдствіе чего изъ сосуда C будетъ выбрасываться фонтаномъ струя жидкости. Если же тогда между цилиндромъ и внѣшней атмосферой установится равновѣсіе снимемъ стеклянный колпакъ и прекратимъ выдѣленіе водорода, то произойдетъ обратное явленіе: водородъ станетъ быстро вытекать изъ цилиндра, а воздухъ притекать въ цилиндръ. Вслѣдствіе разности скоростей диффузіи дав-

мение внутри цилиндра уменьшится и если мы опустим трубку в месте уровня жидкости, то увидим как она последняя станет подниматься по ней вверх.

Водород еще обладает одним свойством создающим из за его способностью диффундировать Известно что металлы вообще непроницаемы для газов, но если пропускать водород через раскаленную трубку сделанную из платины или железа, то при выходе мы не получим всего водорода; часть его пройдет сквозь стенки трубки.

Но на самом деле происходит несколько иное явление именно доказано, что часть водорода не выходящаяся в трубке поглощается как бы растворяется металлом, причем 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, а также и железо.

Из них по опытам Грама (Otto Gram) палладий может спустить 900 своих объемов водорода. Это растворение совершается только

при весьма высокой температуре нелепо палладіевую проволоку раскаляют гальваническим током въ атмосферѣ водорода: при этомъ проволока увеличивается въ объемѣ измѣняетъ свою плотность и пр. другія свойства; однимъ словомъ преобразуется въ нѣчто отличное отъ палладія,- въ такъ называемый водородистый палладій. PdH_2. Водородъ заключающійся въ этомъ соединеніи (которое впрочемъ было бы назвать растворомъ или сплавомъ) носитъ названіе аккумулированнаго водорода и имѣетъ по вычисленію плотность равную 0,62 ($H_2O = 1$)

При вычисленіи у аккумулированнаго водорода его удѣльнаго вѣса допущено, что онъ есть среднее ариѳметическое удѣльныхъ вѣсовъ составныхъ частей его, что можно съ достовѣрностью принять только для газовыхъ растворовъ, поэтому число 0,62 нужно считать только приблизительнымъ

Въ такомъ же состояніи водородъ былъ найденъ въ нѣкоторыхъ жѣлѣзахъ въ соединеніи съ углеродомъ Этотъ фактъ въ связи съ спектральными анализомъ показалъ, что нѣкоторыя небесныя тѣла окружены атмосферой водорода.

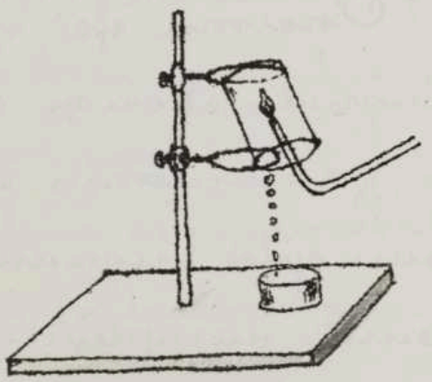
Ранѣе мы упомянули, что водородъ въ противоположность всѣмъ другимъ газамъ обладаетъ

замѣнной металлопроводностью; это явленіе указываетъ на нѣкоторое сходство его съ металлами. Это же сходство замѣчается и въ химическомъ его характерѣ, гдѣ онъ показываетъ полную аналогію съ металлами.

Вообще химическая аналогія нѣсколькихъ элементовъ выражается весьма многими признаками, но самый выдающійся изъ нихъ — это способность легко замѣщать другъ друга въ соединеніи, т. е. каждый элементъ можетъ быть замѣщенъ въ извѣстномъ соединеніи только сходнымъ съ нимъ элементомъ — его аналогомъ. Опыты же показываютъ, что водородъ во многихъ своихъ соединеніяхъ можетъ быть легко замѣщаемъ металлами. Примѣръ этому мы уже видѣли при разложеніи водой металлическаго натрія: продуктомъ реакціи получается гидратъ окиси натрія $NaHO$, который какъ видно изъ его формулы представляетъ собою водородъ (H_2O или HHO), у котораго одинъ атомъ водорода замѣщенъ атомомъ металла натрія. Кромѣ того существуетъ обширный рядъ водородныхъ соединеній — кислотъ, у которыхъ водородъ также легко можетъ быть замѣщенъ металломъ; такъ напр. въ азотной

кислоту HNO_3 можно легко замѣстить водородомъ калiемъ или натрiемъ получаются такъ называемыя соли: азотнокалiевая KNO_3 и азотнонатрiевая $NaNO_3$

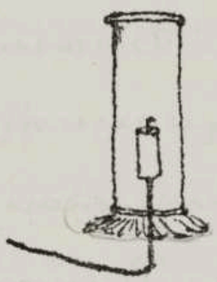
Водородъ способенъ горѣть на воздухѣ, соединяясь при этомъ съ кислородомъ, находящимся въ воздухѣ и образуя воду въ чемъ легко убѣдиться если поместить горящее пламя водорода подъ стеклянный колпакомъ. Тогда образующiяся при горѣнiи водорода пары поднимаясь встрѣчаютъ холодныя стѣнки колпака и сгущаются въ жидкость собравъ которую легко убѣдиться, что это обыкновенная вода.



Пламя чистаго водорода совершенно безцвѣтно и слабо свѣтится, но обыкновенно оно бываетъ окрашено въ оливковый съ прозеленью оттѣнокъ цвѣта. Это зависитъ отъ того, что въ воздухѣ носятся мельчайшiя пылинки различныхъ веществъ, которыя попадая въ пламя окрашиваютъ его.

Такъ какъ оттѣнокъ цвѣта зависитъ отъ частицъ натрiя — элемента весьма распространеннаго въ при-

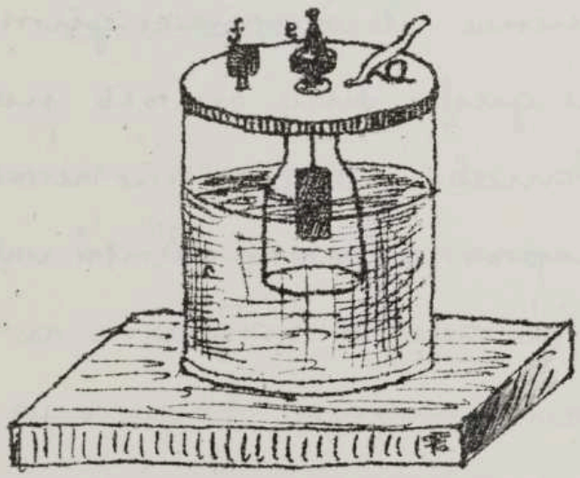
рядъ, да кромѣ того само стекло трубки, гдѣ которой выдѣляется водородъ, пачавится и металлами заключающіеся въ немъ также окрашивают пламя; поэтому, чтобы получить сравнительно безцвѣтное пламя нужно прикрѣпить къ трубкѣ платиновый наконечникъ такъ какъ платина плавится при этой температурѣ, впрочемъ весьма высокой: одна въсовая часть водорода развиваетъ при сгораніи 34,000 единицъ тепла. Будучи горючимъ водородъ не поддерживаетъ горѣнія. Если зажженную свѣчу ввести въ опрокинутый цилиндръ наполненный водородомъ, то водородъ загорается у отверстія цилиндра, а свѣча тухнетъ въ немъ. При-



прикосновеніи смѣшиванія водорода съ кислородомъ соединенія не происходитъ если даже эту смѣсь нагрѣть до 100° С. Для того чтобы соединеніе имѣло мѣсто надо эту смѣсь нагрѣть накрайней мѣрѣ до 400° С. Это соединеніе можно вызвать и другимъ путемъ; именно, если струю водорода направить на кусочекъ губчатой платины (особый весьма пористый видъ металлической платины, получаемый прокаливаніемъ хлорплатината

хлороплатината аммиака), то последняя раскалится и самый водород загорится. Это явление обусловливается способностью губчатой платины сгущать на своей поверхности, а отчасти и внутри пор водород и кислород в сгущенном их состоянии газы вообще обладают большей энергией и кроме того самый процесс сгущения сопровождается выделением некоторого количества тепла, которое облегчает реакцию соединения. Теплота выделяющаяся при этой реакции, раскаляет платину, и струя водорода, прикасаясь к ней, загорается.

На этом явлении основано устройство так называемого водородного огнива. Внешний стеклянный цилиндр с налитой разведенной серной кислотой. Внутренний колоколообразный сосуд в открытый снизу сообщается краном с с воздухом; в нем на проволоке висит кусок цинка. Если открыть кран то кислота из внешнего сосуда войдет во внутренний и придет в прикосновение с цинком



ком тогда выделяется водород, который через кран направляется на губчатую платину, находящуюся в бездонном цилиндре f и загорается. Если затем закрыть кран, то надо вынести фонтан из в, чтобы вайдет из прикосновения с кислотою и выделение водорода прекратится. Губчатая платина скоро теряет способность сгущать газы, если она долгое время остается на воздухе; если же ее сохранять в закрытом пространстве или по крайней мере тщательно очищать ее прокаливанием или кипячением в слабой азотной кислоте (растворяющей самой платины но удаляющей нечистоты, которыя она могла поглотить), то она долгое время сохраняет способность сгущать газы.

Если произвести быстрое соединение водорода с кислородом, что можно сделать зажигая смесь водорода и кислорода, то произойдет взрыв. (он бывает особенно силен, когда на два объема водорода взять один объем кислорода) поэтому такая смесь называется гремучим газом.

Этою способностью гремучаго газа объясняется интересное явление известное под именем химической гармонии. Оно состоит в следующем.

Если зажженную струю водорода выходящую из трубки окружить широкою трубкой то образуется довольно сильная тяга вследствие чего пламя удлиняется и как бы стремится оторваться от трубки, в чем и успевает до некоторой степени. Тогда часть водорода находящаяся между пламенем и трубкой успевает смешаться с воздухом и образовавшийся таким образом гремучий газ загорается со взрывом от пламени, находящагося надъ ним и пламя перескакивает вновь к отверстию трубки. Целый ряд таких последовательных, весьма быстро следующих один за другим взрывов производит один сплошной звук, высота и тембр которого зависят от диаметра и длины внешней трубки.



Кислородъ (O = 16)

Кислородъ (Oxygenium, Sauerstoff, Oxygène) есть самый распространенный на земле элементъ. Въ

свободномъ состояніи онъ находится въ воздухѣ (въ количествѣ 23,13% по вѣсу) въ соединеніи съ водородомъ образуетъ воду. Кромѣ того почти всѣ горныя породы составляющія земную кору и большая часть органическихъ тѣлъ имѣютъ въ своемъ составѣ кислородъ

Онъ былъ открытъ англійскимъ химикомъ Пристлеемъ въ 1774г. и шведскимъ химикомъ Шееле (1775г) независимо одинъ отъ другого; но только Лавуазье (1774 – 1781) показалъ его значеніе и роль, которую онъ играетъ въ природѣ при процессахъ горѣнія, дыханія и окисленія.

Способы полученія. Какъ мы уже сказали, кислородъ находится въ воздухѣ въ свободномъ состояніи по отношенію его отъ другихъ веществъ, съ которыми онъ тамъ смѣшанъ (главнымъ образомъ отъ азота) хотя и возможно но очень затруднительно. Плохо также неудобно добывать его и изъ воды. Гораздо легче получать его изъ другихъ соединеній, способныхъ отдѣлять его при нагрѣваніи. Мы уже видѣли полученіе его при нагрѣваніи красной окиси ртути.

Плохо также его можно добывать и изъ перекиси марганца MnO_2 (встрѣчающейся въ природѣ

въ видѣ минерала пиролюзита); при прокаливаніи она отдаетъ часть своего кислорода, распадаясь на закись-окись марганца и кислородъ

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Ходъ успѣшнаго хода реакціи MnO_2 нужно сильно нагрѣвать, эта реакція идетъ легче и при сравнительно низкой температурѣ, если къ перекиси прибавить H_2SO_4 потому что въ этомъ случаѣ выдѣленіе кислорода облегчается стремленіемъ 2 1 3 къ соединенію H_2SO_4 съ перекисью марганца, которое происходитъ по ур-ію

$$H_2SO_4 + MnO_2 = MnSO_4 + H_2O + O$$

Этотъ способъ полученія кислорода хотя и отличается дешевизною но не представляетъ особенныхъ удобствъ, поэтому въ лабораторной практикѣ предпочитаютъ другой, хотя и болѣе дорогой но очень удобный способъ полученія кислорода изъ бертолетовой или иначе хлорноватокислой соли $KClO_3$; при нагрѣваніи эта соль распадается на хлористый калій и кислородъ по ур-ію

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

Но выдѣленіе кислорода идетъ въ данномъ случаѣ медленно, въ особенности подъ конецъ реакціи. Если же требуется быстрое выдѣленіе его, то тог-

да прибавляютъ къ бертолетовой соли другія вещества, содержащія кислородъ, какъ напр. окись мѣди, зеленза, перекись марганца и др. Прибавленіе одного изъ этихъ веществъ, напр., перекиси марганца MnO_2 значительно облегчаетъ выдѣленіе кислорода, но между тѣмъ сама перекись марганца при этомъ не распадается и не выдѣляетъ заключающагося въ ней кислорода, такъ какъ весь ея до и послѣ реакціи остается неизмѣннымъ. Такія реакціи называются реакціями по соприкосновенію

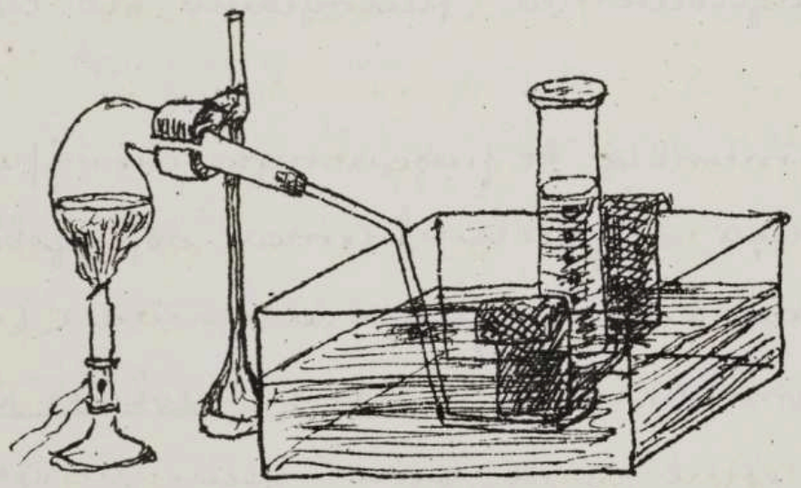
Значеніе присутствія въ разсмотрѣнной реакціи перекиси марганца обусловливается образованіемъ ею промежуточнаго кислороднаго соединенія (или, какъ иначе говорятъ окисла) марганцоваго ангидрида Mn_2O_7. Именно суть этой реакціи состоитъ въ томъ, что бертолетова соль распадается на хлористый калій и кислородъ $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$; но сродство хлористаго калія къ кислороду ни сколько сильно, что значительное нагрѣваніе едва хлористый преодолѣть его. Но если въ реакцію вводится новое тѣло напр. перекись марганца, которое обладаетъ тѣмъ въ малой степени отнимать кислородъ, но при этомъ условіи они отнимаютъ у бертолетовой со-

ми кислородъ и соединяясь съ нимъ, образуетъ ангидридъ марганцовой кислоты

$$2MnO_2 + 3O = Mn_2O_7$$

Это вновь полученное тѣло на столько непрочно, что тотчасъ же разлагается на кислородъ и перекись марганца, которая опять дѣйствуетъ въ прежнемъ направленіи.

Добываніе кислорода по этому способу обыкновенно совершается въ приборѣ, состоящемъ изъ реторты



A (фиг.) въ которую кладется $KClO_3$ въ смѣси съ мелкимъ порошкомъ MnO_2 смѣсь нагрѣвается, а выдѣляющійся кислородъ отводится по трубкѣ a и собирается надъ водою.

Подобнымъ же образомъ дѣйствуютъ и другія нами указанныя тѣла; такъ при употребленіи вмѣсто перекиси марганца окиси железа, реакція позволяетъ временное существованіе высшаго окисла-желѣзной кислоты. Для мѣди также доказано существованіе въ этомъ случаѣ высшихъ

окисловъ.

Разсмотренная реакція представляетъ довольно частый случай въ Химіи; укажемъ еще на способъ полученія кислорода изъ бѣлильной извести представляющій также примѣръ реакцій по соприкосновенію

Бѣлильная известь представляетъ собою бѣлое порошкообразное вещество получающееся, если обыкновенную известь (CaO) соединить съ водою и затѣмъ насытить хлоромъ; она содержитъ въ себѣ одно вещество, называемое хлорноватисто-кислымъ кальціемъ $Ca Cl_2O_2$ или $Ca(ClO)_2$; это вещество растворимо въ водѣ, растворъ его будетъ сначала пахнуть хлоромъ, если все имъ къ этому раствору, прибавивъ хотя немного окиси кобальта Co_2O_3 или желѣза Fe_2O_3, то произойдетъ быстрое выдѣленіе кислорода въ особенности при нагрѣваніи; а въ растворѣ окажется хлористый кальцій ($CaCl_2$) Подобное явленіе объясняется тѣмъ какъ и въ предыдущемъ примѣрѣ способностью окисей Fe и Co образовать легко разлагающіяся окислы, - напр. Fe_2O_3; иначе дѣйствіе прибавляемыхъ окисей сводится къ слѣдующему: они обладая нѣкоторымъ сродствомъ къ кислороду, получающемуся при разложеніи $Ca(ClO)_2$; тѣмъ самымъ

какъ бы уменьшаютъ сродство тѣлъ поглощающихся при этомъ разложеніи, т. е. дѣлаютъ соединенія при этихъ условіяхъ менѣе разлагаемыми.

Свойства. Кислородъ есть газъ безцвѣтный безъ запаха и вкуса; удѣльный вѣсъ его 1,1056 (воздухъ=1) или 16 (Н=1) Въ водѣ кислородъ мало растворяется, (100 объемовъ ея при обыкновенной температурѣ растворяютъ 2,9 объема кислорода); но растворимость его больше, нежели водорода и азота, такъ что если взбалтывать воду съ обыкновеннымъ воздухомъ, то кислородъ войдетъ въ растворъ въ количествѣ большемъ чѣмъ азота. Въ безводномъ спиртѣ кислородъ растворяется гораздо менѣе (28 об. въ 100 об).

До послѣдняго времени кислородъ и нѣкоторые другіе газы, какъ то водородъ, азотъ, болотный газъ, окись углерода считались постоянными газами, потому что всѣ усилія сгустить ихъ въ жидкость остались безплодными, не смотря на то что имъ подвергали ихъ давленію въ 500 атмосферъ, а теперь довели давленіе даже до 2790 атмосферъ. При этихъ опытахъ оказалось что всѣ постоянные газы при высокомъ давленіи отступаютъ отъ закона Маріотта; отступле-

ніе это состоитъ въ томъ, что они сжимаются нѣсколько меньше, чѣмъ бы слѣдовало по пропорціи и разница между теоретической и дѣйствительной сжимаемостью тѣмъ значительнѣй, чѣмъ выше давленіе и при давленіи напр. выше 2000 атмосферъ сжатіе газа при увеличеніи давленія почти не происходитъ, такъ что уменьшать объемъ газа давленіемъ можно лишь до нѣкотораго предѣла.

Пользуясь одновременно давленіемъ и охлажденіемъ Пикте и Кальете (1878) удалось сгустить всѣ постоянные газы, между прочимъ, кислородъ подъ давленіемъ 273 атмосферъ и охлажденіи до –130° (Эта температура получалась испареніемъ подъ насосомъ жидкой угольной кислоты CO_2) при этомъ кислородъ явился въ видѣ безцвѣтной жидкости удѣльнаго вѣса 0,98, кипящую при нормальномъ давленіи при –181°, а въ пустомъ пространствѣ (при 6 ^{mm} давленіи) при –198°

Покажемъ здѣсь сгущеніе и азота, при чемъ точка кипѣнія жидкаго азота при нормальномъ давленіи оказалась –184,4°, а въ пустомъ пространствѣ –213°. Изъ этихъ примѣровъ видно, что точка кипѣнія сгущенныхъ газовъ при уменьшеніи

давления вообще понижается: пользуясь этими свойствами и удалось наконец сгустить все постоянные газы и жидкости; так напр., спирт был заморожен совершенно. Объ озижжении водорода мы упоминали въ статьѣ о водородѣ. Точка кипѣнія жидкаго водорода еще не найдена но судя по тому, что водородъ сгущается труднѣе другихъ газовъ, можно предполагать, что она еще ниже, чѣмъ у O и N, т. е. она недалека если даже не совпадаетъ съ теоретическимъ числомъ температуры абсолютнаго нуля — 276° (это температура воздушнаго термометра, при которой разстоянія между газовыми частицами и амплитуда тепловыхъ колебаній = 0) во всякомъ случаѣ эта теоретическая температура должна показать многія интересныя особенности въ физическихъ и химическихъ свойствахъ тѣлъ.

По своему химическому характеру кислородъ представляетъ собой весьма энергичный элементъ. Онъ способенъ соединяться со всѣми элементами за исключеніемъ фтора (Fl) и если соединеніе происходитъ быстро, то обыкновенно замѣчается выдѣленіе свѣта и тепла, т. е. происходитъ горѣніе. Между прочимъ горѣніе на воздухѣ обусловл-

ливается именно соединением горючих тѣлъ съ кислородомъ, котораго находится въ воздухѣ около $\frac{1}{5}$ части; если всѣ эти тѣла заставить горѣть въ чистомъ кислородѣ, то горѣніе происходитъ гораздо энергичнѣе, потому что въ послѣднемъ случаѣ вся развивающаяся при горѣніи теплота передается исключительно продуктамъ горѣнія, тогда какъ при горѣніи на воздухѣ значительная часть этой теплоты идетъ на нагрѣваніе тѣла не участвующаго въ реакціи — азота. Если, напр., мы поднесемъ кусочекъ древеснаго угля къ свѣчѣ на воздухѣ, то онъ только накалится и станетъ тлѣть; но если мы внесемъ его въ атмосферу кислорода тотчасъ же загорится пламенемъ (это и составляетъ обыкновенный пріемъ для обнаруженія присутствія свободнаго кислорода)

Если опустить въ стклянку наполненную кислородомъ кусочекъ зажженной серы, помѣщенный въ маленькую ложечку, прикрѣпленную къ проволокѣ то сера, горѣвшая въ воздухѣ весьма слабымъ пламенемъ, загорается въ кислородѣ сильнымъ пламенемъ ослѣпительно яркаго цвѣта.

Если вмѣсто серы помѣстить на ложку кусочекъ фосфора и опустить его въ кислородъ, то фосфоръ

безъ накаливанія весьма медленно соединяется съ кислородомъ; если же его нагрѣть хотя 3м въ одномъ мѣстѣ, то онъ загорается въ кислородѣ весьма яркимъ бѣлымъ пламенемъ, невыносимымъ для глазъ (Чтобы произвести накаливаніе фосфора внутри самой стклянки, достаточно прикоснуться къ нему раскаленнымъ концомъ проволоки.

Стальной кусокъ эрстеда или стали не горитъ на воздухѣ, но въ кислородѣ сложно легко сжечь эрстедную проволоку или стальную пружинку Можно конечно. Много 3м сжечь и гораздо большій кусокъ эрстеда, если 3м только удачно было накалить его до надлежащей степени. Чтобы произвести накаливаніе часовой пружины къ концу ея прикрѣпляется кусокъ трута (или бумаги, пропитанной растворомъ селитры и высушенной) трутъ зажигаютъ и тогда проволоку опускаютъ въ кислородъ. Горящій трутъ накаливаетъ конецъ пружины, онъ загорается и при этомъ накаливаетъ дальнѣйшія части пружины, такъ что она вся можетъ сгорѣть. Горѣніе стали и эрстеда въ кислородѣ не сопровождается пламенемъ, но отъ горящей части разлетаются во всѣ стороны искры.

Впрочемъ для того, чтобы процессъ горѣнія имѣлъ необходимости внести эти 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 энергично соединяться съ нимъ. Такъ, напр, можно заставить горѣть фосфоръ надъ водой; для этого въ стаканъ, наполненный горячей водой кладутъ кусочекъ фосфора, онъ при этомъ плавится. Если затѣмъ въ этотъ стаканъ опустить газоотводную трубку газометра, наполненнаго кислородомъ и впустить струю кислорода, то какъ только пузырьки кислорода коснутся фосфора — произойдетъ горѣніе, при. чемъ ясно будетъ замѣтно пламя.

Горѣніемъ называется всякая химическая реакція сопровождающаяся выдѣленіемъ тепла и свѣта. Мы разсматривали здѣсь 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 соединеніяхъ другихъ тѣлъ между собою; такъ, напр, углеродъ

можетъ горѣть въ парахъ серы; сурьма горитъ въ атмосферѣ хлора и т.д.; но такъ какъ соединеніе съ кислородомъ есть самый распространенный и конце всего встрѣчающійся видъ горѣнія, то слово „горѣніе" принимаютъ обыкновенно въ смыслѣ соединенія съ кислородомъ. Если соединяющійся тѣла при этомъ газообразны или покрайней мѣрѣ могутъ превращаться въ парообразное состояніе, тогда горѣніе сопровождается пламенемъ такъ, напр, водородъ, какъ газъ, сера и фосфоръ, какъ вещества, обращающіяся при температурѣ горѣнія въ парообразное состояніе - горятъ въ атмосферѣ кислорода пламенемъ. Если все одно или оба соединяющіяся тѣла не газообразны и не могутъ обратиться въ пары, то пламени не наблюдается, а замѣчается только накаливаніе. Примѣромъ такого горѣнія можетъ служить горѣніе стальной пружины въ кислородъ, горѣніе каменнаго угля на воздухѣ и соединеніе серы и свинца. Слѣдовательно пламя есть ничто иное какъ накаленный горящій газъ, постоянно возобновляющійся.

Увеличивающаяся способность или яркость пламени зависитъ отъ присутствія

въ немъ раскаленныхъ твердыхъ тѣлецъ.
Газы всѣ, раскаленные сами по себѣ мало свѣтятся. Такъ водородъ, сѣра (сгорающая при горѣніи на воздухѣ газообразный сернистый ангидридъ SO_2) горятъ слабо свѣтящимся пламенемъ, потому что продукты сгоранія суть газы. Фосфоръ всѣ, свѣча, керосинъ, дерево и т. д. горятъ яркимъ пламенемъ, потому что въ первомъ случаѣ въ пламени плаваютъ раскаленныя частицы продукта сгоранія, фосфорнаго ангидрида, а въ остальныхъ случаяхъ частицы угля.

Выраженіе, что „сѣра, фосфоръ и другія тѣла горятъ въ атмосферѣ кислорода имѣетъ условное значеніе, именно 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, напр., сѣры или другого какого нибудь вещества, то тогда бы вѣрно, 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.

Опыт ведется таким образом: берется обыкновенное ламповое стекло закрытое внизу пробкой, сквозь которую пропущены трубки: одна стеклянная а, соединяющаяся посредством резиновой трубки с газометром, в котором находится светильный газ, а другая широкая медная в, открытая с обоих концов и выходящая прямо на воздух. Сквозь эту последнюю пропущена еще маленькая стеклянная трубка с, которая также соединена с газометром светильного газа. Установивши прибор таким образом, впускают газ в самое широкую стеклянную трубку а и зажигают его; получается обыкновенное пламя какое мы видели при горении светильного газа. После этого закрывают верхнее отверстие лампового стекла металлической сеткой, чтобы уменьшить приток воздуха; вследствие этого внутри лампового стекла начинает преобладать светильный газ, потому что он не успевает весь сгорать; пла-



ния въ это время принимаетъ различныя причудливыя формы и мало-по-малу переходитъ въ широкую медную трубку; это показываетъ что начинаетъ гореть воздухъ въ свѣтильномъ газѣ. Наконецъ можно показать, что внутри пламени находится пространство, наполненное горящимъ газомъ, для этого пропустимъ газъ въ тонкую трубку с внутри широкой медной в, тогда появляется одно пламя внутри другого. Это ясно доказываетъ, что собственно горѣніе въ пламени происходитъ не во всей массѣ, а только въ той части, гдѣ прикасаются свѣтильный газъ и воздухъ, т. е. на поверхности свѣтильнаго конуса и обнимаетъ собой слой небольшой сравнительно толщины.

Очевидно что температура будетъ выше всего въ той части пламени, гдѣ собственно происходитъ реакція соединенія, т. е. на поверхности пламени; внутренняя же часть должна имѣть



во всякомъ случаѣ гораздо низшую температуру. Это видно изъ слѣдующаго опыта. Возьмемъ обыкновенную газовую горѣлку и надѣнемъ на нее стеклянный колпакъ съ узкой

на которую насыпаем немного порошку. Если сильно пустить газ и держать его над сеткой, то порошок не загорается, хотя и будет окружен пламенем, но если мы уменьшим приток газа настолько, чтобы поверхность пламени коснулась порошка, то он мгновенно вспыхнет.

Соединение этих с кислородом может и не представлять признаков горения, т. е. температура при этом повышается незначительно и выделения света не замечается (напр. при соединении меди и ртути с кислородом). Это можно объяснить тем, что соединяющиеся с кислородом тоже развивают мало теплоты или все от того, что развиваемая теплота успевает передаваться окружающим телам или все наконец отсутствие горения объясняется весьма медленным ходом процесса. Так медленно сгнивают органические вещества, состоящие главным образом из углерода и водорода и сравнительно небольшого количества других элементов, напр. азота, легко соединяются с кислородом, при чем выделяется много теплоты, если соединение идет быстро (т. е. они горят)

Гораздо чаще случается, что соединение с кис-

кислородомъ совершается медленно и развивающаяся теплота успѣваетъ передаться окружающимъ тѣламъ, такъ что выдѣленіе теплоты и свѣта не замѣчается

Такія реакціи медленнаго соединенія тѣлъ съ кислородомъ называются окисленіемъ или медленнымъ горѣніемъ

Продуктами сгоранія или медленнаго окисленія органическихъ веществъ обыкновенно являются H_2O и CO_2; наше дыханіе также относится къ процессу медленнаго горѣнія такъ или вдыхаемъ кислородъ, а выдыхаемъ CO_2 и пары воды, слѣдовательно кислородъ сжигаетъ въ насъ органическое вещество, но это сжиганіе происходитъ не такъ просто; окисленіе происходитъ не прямолинейно, какъ казалось бы съ первато взгляда, а слѣдующимъ образомъ: кислородъ попадая въ легкія и распространяясь по мельчайшимъ изъ развѣтвленій трубочкамъ и пузырькамъ, проникаетъ въ силу диффузіи черезъ ткань и соприкасается съ кровью Здѣсь онъ встрѣчается съ одною составною частью этой послѣдней гемоглобиномъ, который легко образуетъ съ кислородомъ очень прочное тѣло въ которомъ однако кислородъ находится въ состо-

ничего действия, т. е. онъ не окисляетъ гемоглобина, а только соединяется съ нимъ. Это соединение разносится кровью средь сердце легкия по главнымъ артериямъ, далѣе по ихъ развѣтвленіямъ и попадаетъ наконецъ въ волосные сосуды, гдѣ и происходитъ сгораніе. Здѣсь гемоглобинъ освобождаетъ заключающійся въ немъ кислородъ, который окисляетъ какое либо и въ видѣ венозной крови возвращается въ легкія. Вмѣстѣ съ тѣмъ въ волосныхъ сосудахъ кровь насыщается продуктами горѣнія CO_2 и H_2O, которые по возвращеніи въ легкія и выдѣляются наружу.

Такимъ образомъ основная реакція дыханія есть медленное окисленіе

Подобнымъ образомъ въ органическихъ тѣлахъ, въ которыхъ прекратилась физическая дѣятельность, происходитъ медленное окисленіе, которое въ этомъ случаѣ называется тлѣніемъ или гніеніемъ. Тлѣніе сопровождается легкимъ разложеніемъ клѣтокъ это происходитъ отъ того, что органическія вещества вообще отличаются большимъ содержаніемъ воды, которая подъ вліяніемъ гніенія выдѣляется въ концѣ концовъ вещество истлѣваетъ совершенно, т. е. оно все превращается въ CO_2 и H_2O. Но и въ

этомъ процессѣ кислородъ дѣйствуетъ не прямо на тѣло: здѣсь посредниками окисленія являются низшіе организмы; дрожжи, споры и т. д. Дѣйствительно въ воздухѣ находится масса зародышей организмовъ: инфузорій, плесени, грибковъ; они, попадая въ питающее тѣло, развиваются въ немъ очень быстро, и своимъ физіологическимъ процессомъ производятъ окисленіе, сгораніе его. Нѣкоторые изъ нихъ отличаются особенной энергіей дѣйствія; къ числу такихъ организмовъ принадлежитъ плесень Дѣйствіе ея на столько быстро и сильно, что при немъ легко замѣтить отдѣленіе большого количества тепла. Этимъ объясняется значительная температура внутри кучи навоза и употребленіе его въ парникахъ. Но для проявленія вообще всякой жизни является необходимой влажность, потому что всѣ органическія вещества состоятъ изъ элементовъ воды, такъ что и необходимымъ условіемъ тленія является также влажность. Но и сухое органическое вещество подвергается тленію, только конечно безъ посредства низшихъ организмовъ. Такое прямое окисленіе происходитъ гораздо медленнѣе и потому отдѣленіе тепла здѣсь меньше но если отдача его окружающему воздуху затруд-

мена, и оно удерживается въ самомъ окисляющемся углѣ, то температура можетъ значительно повыситься. Этимъ объясняется способность многихъ веществъ къ самовозгоранію

Если, напр, сѣно находится на воздухѣ маленькими кусками, то хотя окисленіе и происходитъ, но образующаяся теплота уносится окружающимъ воздухомъ; если же все сѣно свалено въ большую массу, то кислородъ воздуха будетъ все-таки 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 собой еще большее повышеніе температуры. Это постоянное повышеніе температуры можетъ дойти наконецъ до того, что сѣно загорится

Подобнымъ же образомъ можетъ быть объяснено и самовозгораніе, происходящее довольно часто въ кускахъ мелкаго угля и угольной пыли, свалива-емыхъ обыкновенно около каменноугольныхъ ямъ Здѣсь самовозгоранію помогаетъ еще содержаніе въ углѣ сѣрнистаго колчедана (FeS). При выламываніи угля FeS является въ видѣ свѣжаго излома и

окисляется еще быстрее. Это предположение оправдывается тѣмъ, что самовозгораніе наблюдается гораздо рѣже въ сортахъ угля, содержащихъ меньше или даже совсѣмъ несодержащихъ Fes. Такъ же и объясняется и самовозгораніе тюковъ съ оберточной бумагой и маслян. красокъ

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 послѣдней инфузоріи до человѣка, отъ кончика мхового 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 кілогр, 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 кислородъ встрѣчается еще при нѣкоторыхъ условіяхъ въ осо-

бомъ видоизмѣненія, въ видѣ озона.

Озонъ обладаетъ особеннымъ характернымъ для него запахомъ, отчего собственно онъ и названъ озономъ, что происходитъ отъ греческаго слова „чувствую запахъ"

Въ примѣрѣ озона можно видѣть, что одно и тоже тѣло и при томъ простое, является въ двухъ состояніяхъ: въ видѣ обыкновеннаго кислорода и въ видѣ озона. Это показываетъ, что можетъ быть измѣнена природа тѣла даже простого безъ измѣненія его состава. Такихъ случаевъ весьма много. Общее названіе для такого случая химическаго превращенія есть Изомерія, въ частности же изомерія простыхъ тѣлъ нерѣдко носитъ названіе аллотропической модификаціи

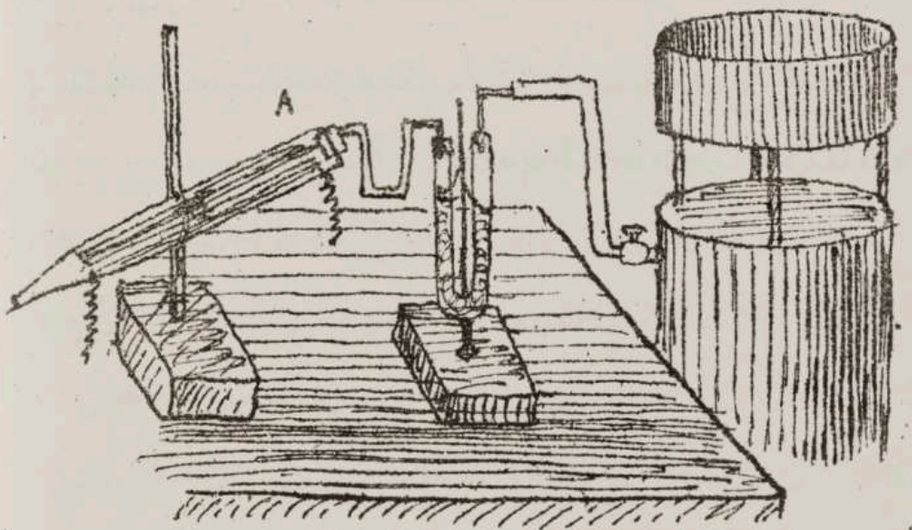
Озонъ дѣйствуетъ энергичнѣе кислорода, вслѣдствіе чего его иногда называютъ активнымъ кислородомъ. Если озонъ нагрѣть до 250°, то онъ превращается въ обыкновенный кислородъ, причемъ замѣчается увеличеніе объема; слѣдовательно озонъ есть уплотненный кислородъ и если частицу кислорода мы принимаемъ равной O_2, то частица озона выразится черезъ O_3

Озонъ былъ открытъ въ 1840 году Шенбейномъ хо-

та и раньше были указания на его существованіе у Ванъ-Марумъ, замѣчаемаго въ промышленности.

Способы добыванія. Самый простой способъ полученія озона состоитъ въ дѣйствіи на кислородъ или на воздухъ электрическихъ искръ. Для этого цѣлесообразнѣе дѣйствовать тихимъ разрядомъ сильнаго индуктивнаго тока.

Для этой цѣли употребляютъ снарядъ фонъ Бабо который состоитъ въ слѣдующемъ: въ одну общую широкую стеклянную трубку A (фиг. 25) вводятся пучекъ тонкихъ запаянныхъ съ одного

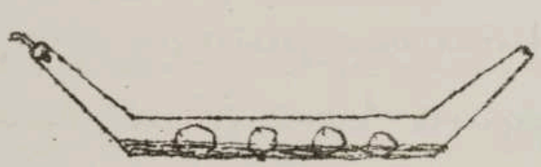


конца трубочекъ, изъ которыхъ каждая имѣетъ внутри металлическую проволоку, расположенную такимъ образомъ, что только одинъ конецъ ея выходитъ изъ трубочки. Самыя трубочки укладываются такъ плотно, чтобы половина изъ нихъ была обращена концами, изъ которыхъ выходятъ проволоки

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 вторую трубку пропускаютъ воздухъ или лучше кислородъ, тогда до 6% кислорода превращается въ Озонъ.

Надо замѣтить, что какъ этимъ способомъ, такъ и всѣми остальными никогда весь кислородъ не превращается въ озонъ, а только насыщается или болѣе или менѣе или какъ говорятъ, озонизируется"

Озонъ образуется при всякомъ медленномъ окисленіи и хотя онъ самъ участвуетъ въ этомъ процессѣ, однако это не мѣшаетъ оставаться нѣкоторой части его въ свободномъ состояніи. Для полученія озона по этому способу выбираютъ обыкновенно вещество легко окисляющееся этому



условію удовлетворяетъ фосфоръ. Но для того, чтобы окисленіе шло удобнѣе, какъ мы видѣли, необходимо присутствіе влажности. Поэтому въ этомъ опытѣ фосфоръ кладутъ небольшими кусочками въ изо-

мутную трубочку и наливают воды на столько, чтобы она не совсем покрывала кусочки фосфора. Пропуская через трубочку кислород или воздух мы увидим, что он озонизируется.

Далее озон можно получить и химическим путем из некоторых веществ, богатых кислородом, напр. перекисей.

Так напр., если перекись бария BaO_2 (которая получается если окись бария накаливать в струе кислорода) обрабатывать охлажденной крепкой серной кислотой (H_2SO_4), то получается сернобариевая соль, вода и выделяется кислород весьма богатый озоном:

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

Еще больше озона получается если к перекиси бария прибавить другое вещество также богатое кислородом - марганцово калиевую соль $KMnO_4$ при этом выделяется почти чистый озон.

Эта реакция представляет опасность в отношении взрыва (наблюдались уже случаи подобного рода) поэтому при ведении ее следует соблюдать предосторожность. В результате этой реакции получается сернокалиевая соль, перекись марганца, вода и озонизированный кислород.

$$2\,MnKO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnO_2 + H_2O + O_3$$

Несмотря на неудобства эта реакция представляет самый удачный способ озонизирования кислорода. Это отсюда можно видеть даже из уравнений двух рассматриваемых реакций: именно, разделивъ 1-е уравнение на 3, мы получимъ уравнение реакции полученія кислорода изъ перекиси барія; ничего подобнаго нельзя сдѣлать со вторымъ уравненіемъ, слѣдовательно оно принадлежитъ исключительно реакціи полученія озона.

Кромѣ указанныхъ способовъ озонъ образуется еще при многихъ другихъ условіяхъ, какъ то: при дѣйствіи на кислородъ или воздухъ органическихъ тѣлъ какъ то хлорофилла и кровяныхъ шариковъ.

Свойства и составъ озона. Озонъ представляетъ собою безцвѣтный газъ съ характернымъ запахомъ. Уд. вѣсъ 24 (H=1). Онъ имѣетъ слѣдующія отношенія къ жидкостямъ темносиняго цвѣта. Въ чистой водѣ онъ нѣсколько растворяется, большая же часть озона превращается при раствореніи въ кислородъ.

Въ химическомъ отношеніи озонъ является весьма энергичнымъ тѣломъ: онъ способенъ прямо соединяться при обыкновенной температурѣ съ та-

ними тѣлами, какъ напр. серебро, свинецъ, ртуть и др., съ которыми кислородъ соединяется или при высокой температурѣ или косвеннымъ путемъ.

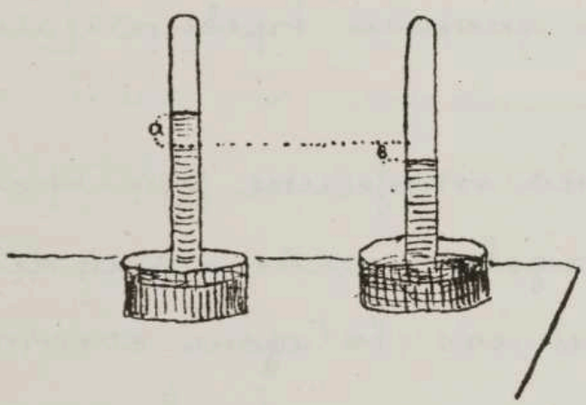
Во результатахъ всѣхъ этихъ реакцій получаются кислородныя соединенія; это обстоятельство указываетъ на то, что озонъ не есть самостоятельный элементъ, а лишь кислородъ въ особой болѣе энергичной формѣ. Подтвержденіемъ этому служитъ тотъ фактъ, что озонъ можетъ быть полученъ (дѣйствіемъ электрическихъ искръ) изъ совершенно чистаго кислорода, и обратно нагрѣваніемъ до 250° озонъ снова превращается въ обыкновенный кислородъ.

Такъ какъ озонъ удѣльно тяжелѣе кислорода въ 1½ раза (24 : 16 = 1,5) то слѣдовательно измѣненіе кислорода при превращеніи его въ озонъ состоитъ въ томъ, что онъ сгущается, уплотняется такимъ образомъ, что изъ трехъ объемовъ кислорода получаются два объема озона.

Впрочемъ существуетъ прямой опытъ, доказывающій сгущеніе кислорода при превращеніи его въ озонъ и даже показывающій степень этого сгущенія. Онъ основанъ на способности нѣкоторыхъ органическихъ тѣлъ, какъ то скипидара,

терпентинного масла и других веществъ поглощать озонъ, который при этомъ не превращается въ обыкновенный кислородъ, а поглощается углемъ.

Опытъ ведется такимъ образомъ: берутся два эвдіометра и въ нихъ вводятся равные объемы одного и того же озонизированнаго кислорода. Затѣмъ въ одинъ эвдіометръ вводятъ скипидаръ и тогда происходитъ поглощеніе озона, слѣдовательно объемъ газа въ эвдіометрѣ уменьшится на



нѣкоторую величину, положимъ a; другой же эвдіометръ подвергаютъ нагрѣванію до 250°. При этой температурѣ какъ было уже сказано весь озонъ превращается въ обыкновенный кислородъ: происходитъ увеличеніе объема газа въ эвдіометрѣ, найдемъ его черезъ b. Сравнивая это увеличеніе b съ тѣмъ сжатіемъ, которое мы назвали черезъ a, получимъ, что $b = \frac{a}{2}$ но a по ходу опыта есть количество озона содержащееся въ какомъ нибудь взятомъ объемѣ, а b—его приращеніе этого объема, когда количество a

этого озона превратилось въ обыкновенный кислородъ; слѣдовательно объемъ а озона даетъ $a+b=1\frac{1}{2}a$ объема обыкновеннаго кислорода - 1v озона = $1\frac{1}{2}$ v кислорода или 2v озона = 3v кислорода

Здѣсь v означаетъ произвольный объемъ слѣдовательно мы можемъ принять v за объемъ частицы, тогда получимъ, что 3 частичныхъ объема кислорода или прямо объемъ трехъ частицъ кислорода, т.е. $3O_2$ даютъ объемъ двухъ частицъ озона, а потому каждая частица озона должна заключать три атома, то есть она будетъ равна O_3

Къ этому выводу можно придти и другимъ путемъ; именно если вычислить на опытѣ относительную скорость диффузіи озона и зная по закону Клаузіуса опредѣлить его плотность то окажется, что она равна 24 по отношенію къ водороду.

Но по формулѣ Жирара ($M=2d$) по плотности можно найти молекулярный вѣсъ; онъ будетъ $24\times2=48$. Слѣдовательно частица озона вѣситъ 48, а отсюда можно узнать сколько въ ней атомовъ кислорода изъ которыхъ каждый вѣситъ 16 по отношенію къ водороду, именно $\frac{48}{16}=3$

Слѣдовательно частица озона содержитъ 3 ато-

.ма кислорода.

Озон поэтому есть так сказать окисленный кислород, подобно тому как вода есть окисленный (соединившийся с кислородом) водород и как две частицы воды образуются при соединении двух частиц водорода и одной частицы кислорода:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

так и две частицы озона образуются при соединении двух частиц кислорода с частицей кислорода thus:

$$2O_2 + O_2 = 2O_3$$

Отсюда такого состава озона и зависит его большая энергия, так как очевидно, что третий атом кислорода в частице озона O—O соединен с остальными не так сильно, как эти два между собою. Поэтому, напр. серебро, приходящее в прикосновение при одинаковых условиях с озоном и кислородом, скорее отнимет третий атом от частицы озона, чем разрушит связь между двумя атомами в частице кислорода.

Опыты подтверждают этот факт, что при окислении озоном различных веществ,

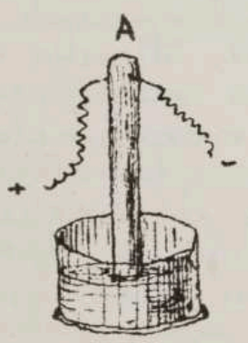
окисление производится только так сказать одним атомом озона, а остальные два атома образуют частицу обыкновенного кислорода. Именно, если действовать раствором иодистого калия на озонизированный кислород, то после реакции объем газа не изменится, хотя окисление произошло и весь озон уничтожился. Это и показывает, что каждая частица озона окисляет только одним атомом, а остальные два образуют частицу кислорода, так как только при этом условии число разрушившихся частиц озона и образовавшихся частиц кислорода будет одинаково, а следовательно и объем данного газа не изменится. Реакция поэтому должна идти таким образом:

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

В первой части уравнения прибавилась частица воды, потому что KJ взят в водном растворе и вода эта участвует в реакции. Так как чистый кислород не действует подобным образом на иодистый калий, т. е. не образует из него гидрата окиси калия KOH и свободного иода J, то эта реакция может служить признаком присутствия озона. Для большего удобства наблю-

дения къ раствору $K^{\prime}J$ прибавляютъ крахмальнаго клейстера; самъ іодистый калій не дѣйствуетъ на крахмалъ, но выдѣляющійся изъ него при дѣйствіи озона свободный іодъ окрашиваетъ крахмалъ въ нѣжно-синій синій цвѣтъ. Поэтому, если испытуемый кислородъ или воздухъ окрасятъ въ синій цвѣтъ смѣсь іодистаго калія съ крахмальнымъ клейстеромъ (собственно говоря полоски изъ пропускной бумаги, смоченныя въ этой смѣси, то это будетъ служить признакомъ присутствія озона. Степень или густота окрашиванія этихъ, такъ называемыхъ озонометрическихъ бумагъ всѣхъ зависитъ отъ количества присутствующаго озона и слѣд. поэтому окрашиванію можно узнать приблизительно и процентное содержаніе его

Зная это свойство озона, легко показать образованіе его при дѣйствіи электрическихъ искръ; для этого напомнимъ эвдіометръ А растворомъ крахмальнаго клейстера съ $K^{\prime}J$ и впустимъ въ него немного воз-



духа, пропуская золотыя черезъ этотъ снарядъ

рядъ электрическихъ искръ отъ спиралей Рудмкорфа, замѣтилъ что краснящая по немного окрашивается въ синій цвѣтъ, а это даетъ указываетъ на присутствіе озона.

Помощью озонометрическихъ бумагъ производились наблюденія надъ атмосферными воздухомъ и въ результатѣ получились слѣдующіе выводы:
Озонъ постоянно присутствуетъ въ воздухѣ, особенно послѣ грозы, но количество его измѣняется въ зависимости отъ времени года и мѣстоположенія; такъ мѣтитъ процентное содержаніе его бываетъ весною мѣнѣе - осенью мѣсто же и зима занимаютъ среднее положеніе

Что касается до мѣстоположенія, то деревенскій воздухъ чѣмъ приморскій содержитъ озона болѣе, чѣмъ городской.

Присутствіе озона въ атмосферномъ воздухѣ очень важно въ гигіеническомъ отношеніи, такъ какъ онъ умерщвляетъ низшіе организмы, носящіеся въ воздухѣ. Извѣстно, что эти организмы находятся во множествѣ въ воздухѣ, преимущественно въ мѣстностяхъ болѣе населенныхъ, такъ какъ тамъ тамъ происходитъ гніеніе и разложеніе и они дѣйствуютъ на человѣческій организмъ вредно причемъ раз-

ния болезни. Но они трудно выносят даже присутствие малого количества кислорода, а присутствие такого сильного окислителя, как озон, мог совершенно убивает организм.

Кроме того озон действует уничтожающим образом на различные миазмы и продукты радиоактивного распада, окисляя их. Эти свойства озона и обусловливают полезность присутствия его в воздухе.

Вода (H_2O)

В природе вода находится в громадном количестве; как известно $\frac{2}{3}$ всей земной поверхности занято ею; кроме того она постоянно находится в атмосфере или в виде облаков, тумана или в виде влажности, сырости. Затем она находится как таковая во всех организмах животных и растительных, жизнедеятельность которых не мыслима без присутствия воды. Она образуется при разложении, гниении всех органических тел, также при их горении и окислении. Она является также в числе продуктов многих химических реакций

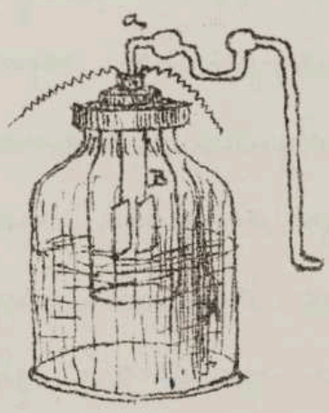
Образование ея при горении водорода было замечено впервые Кавендишем (1781 г.), а весовой состав ея был определен Лавуазье (1783 г.). Затем Гей-Люссак

показать ея объемный составъ (1805 г)

Составъ воды. При разсмотрѣніи водорода было указано, что вода образуется при горѣніи водорода въ кислородѣ или прямо въ воздухѣ; въ этомъ случаѣ соединеніе водорода съ кислородомъ идетъ постепенно, если же заставить ихъ соединиться, напр, зажигая смѣсь водорода съ кислородомъ – гремучій газъ, то происходитъ взрывъ

Наименьшій взрывъ происходитъ тогда, когда водородъ и кислородъ находятся въ смѣси въ такомъ же отношеніи какъ и въ водѣ. Если же къ этой смѣси прибавлять другой индифферентный газъ, то взрывъ при зажиганіи дѣлается слабѣе, переходитъ въ горѣніе и наконецъ при достаточномъ количествѣ индифферентнаго газа даже прекращается горѣніе

Получить гремучій газъ и произвести взрывъ удобнѣе всего можно слѣдующимъ образомъ



Въ цилиндръ A (фиг) вставленъ сосудъ B, закрывающійся пробкою, сквозь которую пропущены электроды, оканчивающіеся двумя цинковыми пластинками

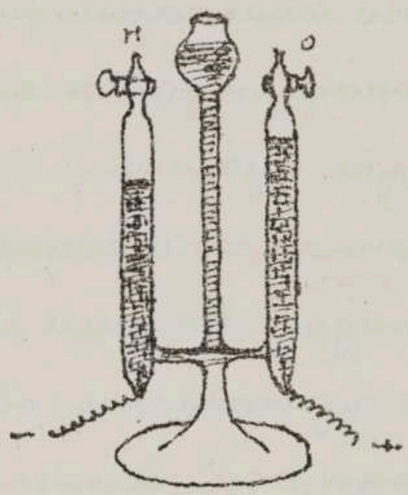
и газоотводная трубка a, въ сосудъ A наливается вода подкисленная сѣрной кислотой (или соляной) для лучшей проводимости и пропускается токъ. Образующаяся смѣсь водорода и кислорода поднимается вверхъ и черезъ трубочку a выходитъ изъ снаряда. Для безопасности эту смѣсь не помѣщаютъ въ сосудъ, такъ какъ онъ могъ бы лопнуть, а наполняютъ ими мыльные пузыри, что можно сдѣлать пуская его въ мыльную воду. Эти пузыри зажигаются и они лопаются съ сильнымъ трескомъ вслѣдствіе расширенія образующихся водяныхъ паровъ отъ возвышенной температуры, развивающейся при соединеніи.

Образованіе водяныхъ паровъ при зажиганіи грѣмучаго газа болѣе замѣтно при опытѣ съ эвдіометромъ, который былъ описанъ раньше.

Эти опыты ясно показываютъ, что вода есть соединеніе водорода съ кислородомъ. Кромѣ того изъ опыта съ эвдіометромъ мы узнали и объемный составъ воды, т. е. что она образуется при соединеніи двухъ объемовъ водорода и одного объема кислорода и что если изъ одного изъ этихъ тѣлъ взято болѣе чѣмъ указано выше, то онаго излишекъ не входитъ въ реакцію. Но для полной увѣренности

въ безводномъ состояніи отнять выводовъ нужно доказать, какъ и обратнымъ путемъ – путемъ анализа (разложенія воды)

Для данныхъ случая удобнѣе всего произвести разложеніе воды при помощи гальваническаго тока въ особомъ приборѣ такъ назыв. приборъ Гофмана, который представляетъ собою двѣ цилиндрическія трубки, снабженныя на верхнемъ концѣ кранами эти трубки соединяются въ нижнемъ частяхъ между собою, а также и съ третьей длинной трубкой, снабженной воронкой, которая служитъ для наполненія прибора жидкостью.



Въ первыхъ двухъ трубкахъ внизу сквозь пробки пропущены проволоки, оканчивающіяся платиновыми электродами. Для произведенія опыта черезъ воронку длинной трубки наливаютъ воду, такъ чтобы она наполнила до верху трубку съ электродами. Затѣмъ проволоки соединяютъ съ гальванической батареей и пускаютъ токъ. Тогда начинается разложеніе воды: отъ каждаго электрода поднимаются вверхъ пузырьки газовъ, которые быстро

напоминают верхния части трубокъ

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

Въ этомъ легко убѣдиться по окончаніи разложенія по двумъ признакамъ: водородъ будетъ горѣть а кислородъ зажигать тлѣющую лучину.

Съ самаго уже начала замѣтно, что водорода выдѣляется болѣе, чѣмъ кислорода. Но если бы теперь остановить разложеніе и измѣрить объемы, то оказалось бы, что объемъ водорода болѣе чѣмъ два 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 большемъ объемѣ водорода эта пропорція кислорода будетъ почти незамѣтна и тогда измѣривъ объемы, найдемъ что при разложеніи воды выдѣляется на два объема водорода одинъ объемъ кислорода, значитъ тотъ самое отношеніе, которое мы получи-

ми и синтетическим путем.

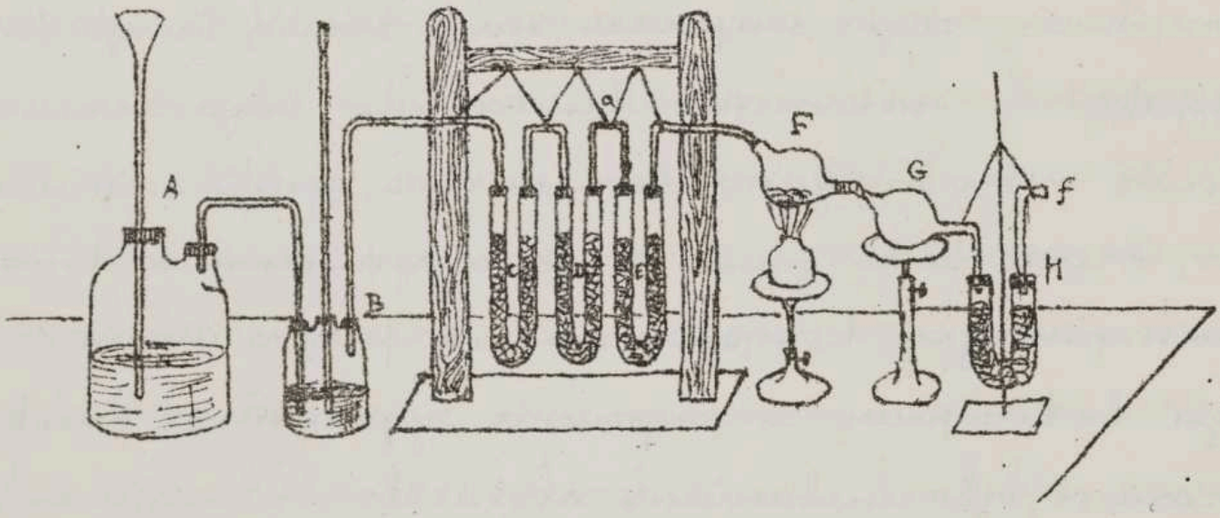
По полученным объемам водорода и кислорода и по их удельным весам можно было бы вычислить и весовые количества этих двух элементов, входящих в состав воды. Но такое определение не может быть точным потому что во первых газы собираясь над водою, всегда бывают содержать некоторое количество водяных паров кроме того трудно вычислить здесь и этих объем, так как здесь нужно принять во внимание температуру коэффициент расширения и самой воды во вторых определение удельных весов, получаемое взвешиванием объемов бывает неточно, так как невозможно выкачать весь воздух из сосуда, в котором производится взвешивание и так как это измерение производится в малом размере, то ошибка сильно отзывается на результате.

Понятно, что заключение о количественном составе воды могло быть выведено и из ее синтеза. Довольно точное определение количественного весового состава воды было сделано французским ученым Дюма, основанное на образовании (синтезе) воды, при действии водорода на окись меди. Водород

окись меди суть такія тѣла, которыя можно получить въ совершенно чистомъ видѣ

Самая операція производится такъ:

Изъ стклянки A выдѣляется водородъ, очищается въ двугорлой стклянкѣ B и высушивается въ труб-



кахъ C, D, E. Въ тигелѣ F находится тщательно очищенная окись меди. Этотъ тигель вмѣстѣ съ окисью меди предварительно былъ взвѣшенъ. Водородъ, проходя надъ окисью меди, при нагрѣваніи отнимаетъ у нея кислородъ и образуетъ воду.

$$CuO + 2H_2 = Cu_2 + 2H_2O$$

эта вода собирается въ стклянкѣ C, а послѣднія слѣды влаги удерживаются въ U-образной трубкѣ H, наполненной хлористымъ кальціемъ, жадно поглощающимъ воду; стклянка C и трубка H также были предварительно взвѣшены.

По окончаніи опыта взвѣшивается трубка P_2O_5; убыль произшедшая въ вѣсѣ выразитъ количество кислорода, соединившагося съ водородомъ.

Увеличеніе вѣса трубокъ C и H покажетъ количество образовавшейся воды, по этимъ двумъ даннымъ можно узнать и количество водорода пошедшаго на образованіе воды.

Результаты этихъ вычисленій показали, что 1 вѣсовая часть H и 8 вѣсовыхъ частей O дали 9 вѣсовыхъ частей воды.

Слѣдовательно формула воды, выражающая собой качественный, объемный, вѣсовой составъ воды должна быть H_2O

Природныя воды. Вода находится всюду и въ воздухѣ (въ видѣ паровъ) и на поверхности земли и въ недрахъ земли. Въ виду того, что вода способна растворять весьма многія вещества она никогда не бываетъ совершенно чистою -протекая на поверхности почвы или подъ почвою она растворяетъ попадающіяся ей на пути тѣла, соли и другія вещества и минерализуется ими. Падая изъ атмосферы воздуха она смачиваетъ мельчайшія пылинки, носящіяся въ воздухѣ, между которыми не мало и зародышей

различныхъ микроорганизмовъ и увлекаетъ ихъ вмѣстѣ съ собой; кромѣ того она насыщается различными газами, всегда содержащимися въ воздухѣ, слѣдовательно и изъ атмосферы получается вода не чистою.

Главное употребленіе воды — питье, стирка бѣлья и для техническихъ цѣлей (питаніе котловъ), по сихъ поръ ея назначенія мы разсматривать не будемъ, такъ какъ это подробно разсматривается въ химической технологіи, но коснемся болѣе общаго ея назначенія — для питья

Вода употребляющаяся для питья должна быть мягкая, т. е. такая, которая содержитъ на одинъ литръ не болѣе ½ грам солей, если же вода содержитъ болѣе ½ грам. солей, то она называется жесткой и для питья не годна, внѣшній признакъ, по которому можно различать мягкую и жесткую воду состоитъ въ томъ, что мыло хорошо растворяется въ мягкой водѣ, но очень дурно въ жесткой, давая при этомъ осадокъ; поэтому жесткая вода не годится для стирки бѣлья

Но обыкновенно вода содержитъ значительно меньше этого количества солей, такъ, напр, невская вода содержитъ твердыхъ веществъ въ 10 разъ

менѣе

Внѣшніе признаки, которымъ должна удовлетворять хорошая для питья вода — это прозрачность и безцвѣтность, указывающіе на отсутствіе посторонней примѣси; на вкусъ вода должна быть не совсѣмъ прѣсная но отвѣтъ не соленая и слегка сладкая; для того, чтобы убѣдиться имѣетъ ли обыкновенная вода вкусъ, стоитъ сравнить ее со вкусомъ дистиллированной воды, которая производитъ очень неопредѣленное и непріятное ощущеніе и не утоляетъ жажды.

Вода употребляемая нами для питья, почти всегда содержитъ соли кальція (Ca), магнія (Mg), калія (K) и др., но извѣстное процентное содержаніе ихъ положительно необходимо для организма, такъ напр., соли кальція идутъ на питаніе костнаго вещества въ организмѣ; опыты показали, что того количества солей которое мы потребляемъ съ пищею далеко недостаточно для образованія костнаго вещества и этотъ недостатокъ мы пополняемъ солями кальція, содержащимися въ водѣ.

Вода есть какъ извѣстно главный источникъ переноса инфекціонныхъ болѣзней, поэтому необходимость имѣть критерій для сужденія о пригодности воды

чили ея негодности.

Въ послѣднее время врачи окончательно пришли къ убѣжденію, что холера разносится водою и обязанность химіи опредѣлить особенности воды при этомъ и дать тѣ указанія, которыя необходимо соблюсти для предотвращенія эпидеміи.

Здѣсь конечно главную роль играетъ процессъ гніенія, уничтожающій составъ воды, хотя надо замѣтить, что не всякій процессъ гніенія безусловно заражаетъ вещество на столько, чтобы оно оказалось вреднымъ для организма, такъ, напр, лучшіе по качеству швейцарскіе и гамбургскіе сыры, въ которыхъ происходитъ процессъ гніенія одной составной части молока (казеина) совершенно безвредны для нашего организма; но во всякомъ случаѣ, гдѣ, гдѣ не происходитъ гніенія не бываетъ и заразы, но гніеніе, какъ извѣстно сопровождается всегда низшими организмами и уничтоженіемъ всякаго гніенія служитъ избытокъ свободнаго кислорода, который сжигаетъ низшіе организмы, если мы напр, возьмемъ гніющее вещество или гнилую воду и сообщимъ имъ нѣкоторое количество кислорода, то мы замѣтимъ, что кис-

породъ тотчасъ все потребится низшими организмами, отсюда ясно, что вода, содержащая кислородъ въ изъяткѣ прямо указываетъ на отсутствіе въ ней гнилыхъ веществъ и должна считаться поэтому наиболѣе пригодною для питья; напримѣръ, нѣкая минеральная вода положительно пресыщена кислородомъ, а потому ее можно смѣло рекомендовать для употребленія въ пищу

По количеству органическихъ веществъ содержащихся въ водѣ нельзя судить о годности или негодности воды; напр. невская вода совсѣмъ почти не содержитъ органическихъ веществъ, а ижорская содержитъ ихъ значительно больше, тѣмъ не менѣе послѣдняя по качеству значительно превосходитъ первую

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т
БИБЛИОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

Вкусъ воды указываетъ на присутствіе въ водѣ угольнаго ангидрида (CO_2)

Вообще все при выборѣ воды для питья можно до извѣстной степени полагаться на нашъ вкусъ, который, хотя не совсѣмъ точно, но во всякомъ случаѣ довольно удачно выполняетъ эту задачу

Кромѣ обыкновенной воды въ природѣ существуютъ еще такъ называемыя минеральныя воды,

употребляемыя какъ лекарства; эти воды образуются подъ почвою изъ обыкновенной воды, насыщаясь ими подъ большимъ давленіемъ газообразными солями; этихъ водъ очень много у насъ въ Россіи извѣстны: фелландрыя, углекислыя, азотныя, щелочныя и др.

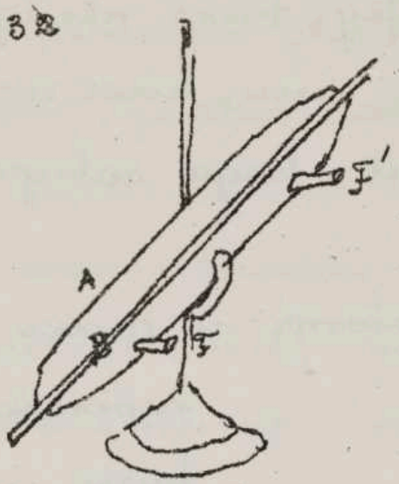
Для того, чтобы освободиться отъ посторонних примѣсей, содержащихся въ водѣ ее подвергаютъ перегонкѣ, т. е. нагрѣванію до кипѣнія, при этомъ соли не испаряются, а остаются въ осадкѣ, пары же воды соприкасаясь съ охлажденными стѣнками какого либо сосуда, сгущаются снова въ воду.

Приборовъ для перегонки воды очень много, но самый примитивный изъ нихъ это реторта, существенное неудобство которой состоитъ въ томъ что при кипѣніи брызги попадаютъ въ узкое горло и уносятся съ паромъ изъ реторты; для устраненія этого неудобства устраиваютъ приборъ такъ, чтобы самое отверстіе изъ котораго выходитъ паръ, было по возможности дальше отъ мѣста кипѣнія воды

Для сгущенія пара въ воду служатъ холодильники наиболѣе употребительный въ лабораторной практикѣ это холодильникъ Либиха (фиг. 32)

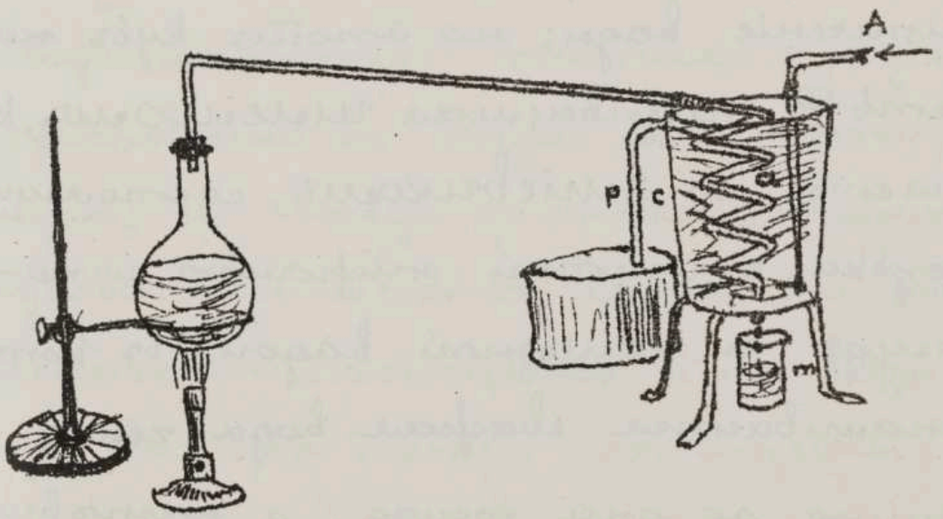
Пробная трубка B окружена широкой трубкой A оканчивающейся узким отверстием. Другой конец широкой трубки соединен гуттаперчивой трубочкой с тонкой трубкой. Из широкой трубки выходят два маленькия трубки F и F'. В F наливается перегоняемая жидкость, а из F' выходят охлажденные пары этой жидкости. Пар пропускается в B через K

фиг 32



Чтобы сделать перегонку лабораторным путем — в небольшом количестве употребляют прибор, изображенный на фиг. 33, состоящий из змеевика (a) по которому двигаются пары воды и холодильника (c). Дистиллированная вода вытекает из змеевика по трубке, проходящей сквозь пробку (k) в сосуд (m), сосуд A помещают

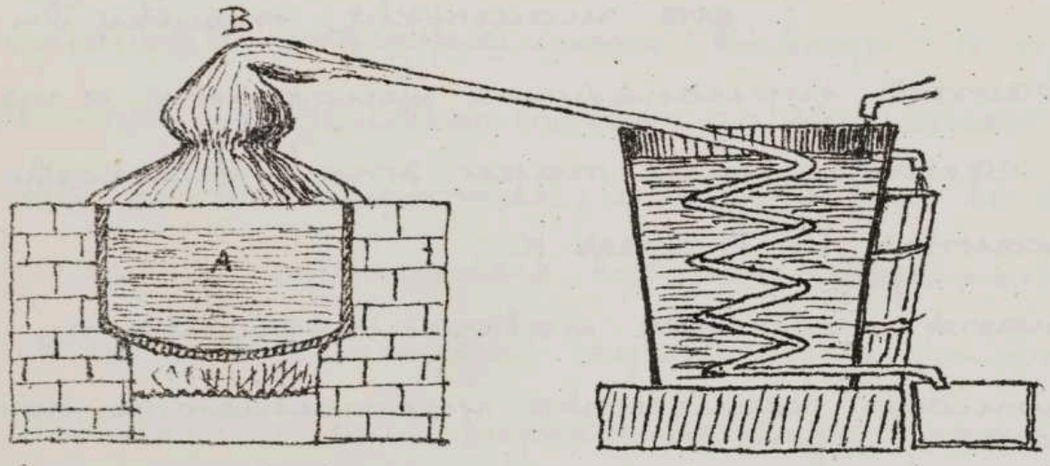
фиг 33



освобождающуюся воду въ (с), которая нагрѣвшись, вытекаетъ по трубкѣ (р) наружу, какъ непригодная. Образовавшаяся перегнанная или, какъ ее иначе называютъ дестиллированная вода собирается въ стаканъ.

Подобное же устройство имѣютъ и такъ наз. перегонные кубы, употребляемые для дестилляціи воды въ большихъ размѣрахъ.

фиг 34.



Они состоятъ изъ цилиндрическаго котла А называемаго собственно кубомъ (фиг 34) въ которомъ производится кипяченіе воды; на этотъ кубъ навинчивается часть В, называемая шлемомъ, который соединяется со змѣевикомъ, состоящимъ изъ оловянной трубки, согнутой спиралью и погруженной въ сосудъ съ холодной водой, въ который постоянно наливается свѣжая вода черезъ трубку, погруженную до дна сосуда, а нагрѣвшаяся вода выливается черезъ кранъ, находящійся вверху. Но при устройствѣ всякой подобной перегонной

лабораторных является вопрос: какой материал употреблять для этого? Надо заметить, что стекло значительно подвержется действию воды, она растворяет его соединения съ некоторыми составными частями стекла, напр, съ кремнеземомъ (SiO_2) который всегда входитъ въ составъ стекла поэтому гораздо цѣлесообразнѣе перегонять и сохранять воду въ платиновыхъ сосудахъ, но за дороговизною послѣдней предпочитаютъ обыкновенно сосуды оловянные луженые, т. е. покрытые съ внутренней стороны слоемъ олова, которое совершенно не измѣняется ни отъ дѣйствія воздуха ни отъ дѣйствія воды.

Физическія свойства воды

Вода химически чистая представляется намъ обыкновенно въ видѣ жидкости, безъ запаха и вкуса, но всегда съ нѣкоторымъ отливомъ голубоватаго цвѣта, который особенно ясенъ при увеличеніи толщины слоя воды; достаточно слоя въ два метра толщины, чтобы ясно наблюдать цвѣтъ воды.

Изъ другихъ физическихъ свойствъ воды замѣчательно, что при охлажденіи ее до 4 ст.° С она

сжимается и затвердевает при дальнейшем охлаждении снова расширяется и такимъ образомъ наибольшую плотность будетъ имѣть при 4°С, при 0°С она замерзаетъ, превращаясь въ ледъ. При превращеніи въ ледъ происходитъ значительное расширеніе: 100 объемовъ воды при 0° даютъ 107 об. льда и кристаллизуется она въ формѣ гексагональной системы, чѣмъ и объясняется форма снѣжинокъ въ видѣ звѣздочекъ различнаго вида.

Такъ какъ ледъ легче воды, то онъ располагается на поверхности ея и предохраняетъ оставшуюся массу ея отъ замерзанія, только благодаря этому обстоятельству возможна въ водѣ жизнь рыбъ и прочихъ водныхъ обитателей.

Вода между всѣми тѣлами обладаетъ наибольшею теплоемкостью, почему теплоемкость ея принимается за единицу тепла (calorie); скрытая же теплота равняется 79 единицамъ; это свойство воды очень драгоцѣнно для насъ: такъ какъ она удерживаетъ комнаты холодныхъ странъ, потому что охлаждаясь, отдаетъ свою скрытую теплоту; въ жаркихъ же странахъ она производитъ обратное дѣйствіе

по причинѣ большой теплоемкости, вода нагрѣваясь, требуетъ много тепла и переводитъ его въ скрытое состояніе.

Химическія свойства воды.

Реакціи соединенія. Вода встрѣчается всюду въ природѣ поэтому значеніе ея весьма важно т.к. всѣ естественныя химическія реакціи происходятъ или въ водѣ или при участіи воды, да и большинство искусственныхъ реакцій сопровождается при участіи воды, тѣже реакціи, которыя происходятъ безъ участія воды имѣютъ нѣсколько иной характеръ. Поэтому свойства воды изучены сильнѣе другихъ соединеній.

Въ тѣхъ соединеніяхъ, съ которыми мы встрѣчались раньше, проявленіе химическаго сродства происходило въ полной его силѣ и элементы, входящіе въ соединеніе подчинялись всѣмъ разсмотрѣннымъ нами законамъ закону эквивалентности, закону кратныхъ отношеній 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, но во всякомъ случаѣ это не значитъ, что она утратила уже всякую возможность химическаго сродства и частица эта, напр. можетъ присоединить къ себѣ нѣкоторое другое тѣло; такъ фосфоръ (при сгораніи), соединяясь съ кислородомъ воздуха, образуетъ фосфорный ангидридъ, но фосфорный ангидридъ способенъ еще соединяться съ водой (о чемъ мы упомянули ранѣе) давая фосфорную кислоту, эта послѣдняя способна въ свою очередь присоединить къ себѣ частицу амміака и т.д. но при этомъ энергія этихъ вторичныхъ вновь поступающихъ тѣлъ къ соединенію все болѣе и болѣе ослабѣваетъ, такимъ не менѣе эти послѣднія реакціи играютъ очень важную роль, какъ естественныя такъ и искусственныя. При разсмотрѣніи соединеній можно наблюдать три категоріи соединеній, подъ которыя подходятъ всѣ соединенія.

1ая категорія Гидраты

Мы видѣли, что многія тѣла способны соединяться съ водой давая при этомъ такъ наз. гидраты; напр. фосфорный ангидридъ, соединяясь

съ водой даетъ фосфорную кислоту:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$$

точно такожде нѣкоторые металлическіе окислы; при дѣйствіи воды на окись натрія получается гидратъ окиси натрія

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Вотъ два примѣра гидратовъ, въ которые вода входитъ такъ наз. цѣликовымъ и при томъ съ громадною энергіей, на что указываетъ бурность этихъ реакцій шипѣніе и выдѣленіе при этомъ значительнаго количества тепла.

Признаки по которымъ можно распознать гидраты: 1) значительная прочность этихъ соединеній, именно вода, вошедшая въ эти соединенія не можетъ быть извлечена изъ нихъ никакими средствами; здѣсь не помогаетъ мѣста не только нагрѣваніе, но даже и сильное накаливаніе, хотя впрочемъ есть и такіе гидраты, которые отдаютъ свою воду и при сравнительно низкой температурѣ, но такихъ гидратовъ обыкновенно не много и ихъ можно отнести къ исключеніямъ, вообще же говоря изъ гидратовъ воду невозможно выдѣлить обратно ни при какихъ условіяхъ. 2й признакъ гидратовъ содо-

что въ томъ, что вода, хотя и входитъ въ нихъ въ видѣ цѣлой частицы, но въ самомъ гидратѣ она теряетъ знакъ водой, т.е. элементы воды распредѣляются въ немъ нѣсколько иначе, чѣмъ въ дѣйствительности, какъ это можно видѣть на приведенныхъ выше двухъ примѣрахъ образованія гидратовъ. Эту воду нерѣдко называютъ конституціонной водой.

Въ фосфорной кислотѣ напр., мы допускаемъ, что водородъ распредѣляется въ двухъ различныхъ частицахъ кислоты; точно также допускаемъ и въ гидратѣ окиси натрія; не всегда это конечно бываетъ такъ; напр., при нагрѣваніи извести (которая съ химической стороны представляетъ окись кальція) вода остается цѣликомъ при конвульціи $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Это распредѣленіе элементовъ мы разсмотримъ при дальнѣйшемъ изученіи курса съ большими подробностями, пока же ограничимся приведенными выше примѣрами.

2 Категорія. **Молекулярныя соединенія или соединенія съ кристаллизаціонной водой**

Принадлежащіе къ этой категоріи соединенія

отличаются отъ первыхъ тѣмъ, что въ нихъ проявленіе химическаго сродства слабѣе. Приведемъ примѣры такихъ соединеній; нѣкоторыя соли при раствореніи въ водѣ и при выпариваніи этой послѣдней, являются не въ прежнемъ видѣ, а въ нѣсколько измѣненномъ: именно соли эти удерживаютъ въ кристаллахъ извѣстное нѣкоторое количество воды; такая вода наз. кристаллизаціонной и существованіе её въ нѣкоторыхъ кристаллахъ можно легко доказать при помощи осторожнаго нагрѣванія, при этой операціи вы будете замѣчать, какъ кристаллы, выдѣляя изъ себя воду будутъ покрываться и какъ бы вскипать въ собственной водѣ. Если мы соду Na_2CO_3, часто именуемую углекислою солью, растворимъ въ водѣ и помощью испаренія попытаемся получить её обратно, то окажется, что кристаллы послѣ испаренія не будутъ состоять уже изъ углекислаго натра, а изъ элементовъ такого состава: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, т. е. мы замѣтимъ въ этихъ кристаллахъ еще 10 частицъ воды. Это такъ сказать водяная вода и представляетъ примѣръ кристаллизаціонной воды.

Признаки на которыя можно указать, какъ на

характеристическія особенности соединеній этой категоріи это строгое подчиненіе послѣдующимъ закону эквивалентности, кратныхъ пропорцій и т.д.; дѣйствительно, нагрѣваніемъ или инымъ способомъ уменьшить количество кристаллизаціонной воды въ кристаллѣ, т. е. получить кристаллы иного химическаго состава напр. $Na_2CO_3.7H_2O$, но отношеніе между этой водой и тѣломъ въ которое она входитъ, остается всегда одно и тоже, никакими силами нельзя увеличить или уменьшить количество кристаллизаціонной воды при одномъ и томъ количествѣ вещества, напр. соды, эти признаки указываютъ на то что всѣ соединенія второй категоріи суть вполнѣ опредѣленныя химическія соединенія. Но при этомъ надо замѣтить, что всѣ эти соединенія отличаются своей непрочностью; если мы выше упомянутые кристаллы съ 10^m частицами воды оставимъ на болѣе или менѣе продолжительное время на воздухѣ, то они на верхней поверхности дѣлаются матовыми, не прозрачными, въ концѣ концовъ вся масса превращается совершенно въ бѣлое порошкообразное вещество, крайне хрупкое такъ что при легкомъ прикосно-

вещи пальцем разъединяется.

Весь этот описанный процесс с кристаллами наз. высаливанием и он показывает насколько собственно непрочно самое вещество и насколько не велико здесь химическое сродство между частицами, достаточно действия комнатной температуры, чтобы изменить его по составу.

Вода входящая во все эти соединения заключается в них как таковая, т. е. целиком не распадаясь на свои элементы, как это было в соединениях первой категории.

В виду непрочности этих соединений их относят к особому разряду соединений, почему и принято для них особый вид изображения формулы.

К этой категории относятся также двойные соли, которых частицы хотя и насыщены но они могут все таки соединяться с кристаллизационной водой, а также и между собой, т. е. частица одной соли с частицей другой; напр. соль магния соединяясь со солью калия дает двойную соль хлористый магний $MgCl_4 . KCl$.

3 категория Растворы

Если соль или сахаръ внести въ воду, то они растворяются, причемъ каждый растворъ во всякой своей точкѣ однороденъ по составу и химическому свойству и на этомъ основаніи ихъ надо признать за химическія соединенія. Это 1-й признакъ того, что растворы суть химическія соединенія.

2-й признакъ тотъ, что при образованіи растворовъ наблюдается предѣлъ растворимости всегда совершенно опредѣленный и характерный для даннаго растворителя и растворимаго, такъ если будемъ растворять обыкновенную поваренную соль или хлористый натръ въ 100 граммахъ воды, то прибавляя постепенно начиная отъ одного, сколь дойдемъ до 36 гр. соли то уже будетъ предѣлъ растворимости хлористаго натра въ обыкновенной водѣ, число 36 назвали коэффиціентомъ растворимости и дальше растворенія происходить не будетъ, такой предѣльный растворъ назвали насыщеннымъ растворомъ и это обстоятельство указываетъ на сходство растворовъ съ обыкновенными химическими соединеніями.

3-й признакъ тотъ, что при раствореніи всех-

да происходить сжатіе, какъ и при большинствѣ реакцій соединенія и кромѣ того поглощеніе тепла что также указываетъ на признакъ химическихъ реакцій.

Теперь укажемъ на тѣ признаки, которые отличаютъ эту категорію соединеній отъ обыкновенныхъ химическихъ соединеній; самый существенный изъ нихъ тотъ, что предѣлъ растворимости вещества измѣняется съ измѣненіемъ температуры, причемъ съ возвышеніемъ температуры предѣлъ этотъ измѣняясь увеличивается, но эта степень возрастанія для различныхъ солей весьма не одинакова и въ этомъ отношеніи растворы напоминаютъ механическія растворенія газовъ въ парахъ; условія 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 они наполнятъ пустое пространство или пространство заполненное другимъ газомъ объемъ его для наполненія

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.

2е. отличіе ихъ отъ химическихъ соединеній состоитъ въ томъ, что растворы не слѣдуютъ законамъ эквивалентности и кратныхъ пропорцій, почему ихъ называютъ химическими соединеніями по неопредѣленнымъ пропорціямъ

Коэффиціентъ растворимости можетъ служить весьма вѣрнымъ признакомъ для отличія испытуемой соли отъ другихъ солей и даже средствомъ для опредѣленія данной части соли; т. е. зная количество соли при данной температурѣ, растворяющейся въ опредѣленномъ количествѣ растворителя и зная заранее коэффиціентъ растворимости, можно съ увѣренностью сказать, что это есть такая то соль, а не другая.

Относительно газовъ надо сказать, что они не-

не подчиняются законамъ, какимъ твердыя тѣла и эфиръ, такъ какъ извѣстно, что всѣ тѣла газообразные подчиняются закону *Маріотта*, а также закону *Дальтона*, по которому количество газа растворенного въ водѣ при данной температурѣ пропорціонально давленію и объему газа, растворяющійся при этомъ для данной флидкости 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 *парціальности*, состоящему въ слѣдующемъ: если смѣсь разныхъ газовъ находится въ прикосновеніи съ водой то каждый газъ поглощается въ такомъ количествѣ, по вѣсу, какъ будто бы вмѣсто газовой смѣси здѣсь одинъ только 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 m/m. Если бы теперь все количество азота распредѣлилось въ смѣси, занимая всей массою, то упругость его равнялась бы

$\frac{4}{5}$ атмосферы, а упругость кислорода при этих же условіяхъ была бы только $\frac{1}{5}$, поэтому азота будетъ растворяться пропорціонально давленію $\frac{4}{5}$ атмосферы, а кислорода пропорціонально давленію $= \frac{1}{5}$ атмосферы.

Что касается того, въ какомъ состояніи твердая ткань находится въ растворахъ, то этотъ вопросъ надо оставить текущимъ и самимъ современнымъ, т. к. въ настоящее время идутъ еще горячіе споры относительно этого вопроса; мы ограничимся самыми общими мѣстами относительно разнородности тканей различныхъ ученыхъ.

Всѣ современные ученые по своимъ симпатіямъ въ этомъ несомнѣнно интересномъ вопросѣ распадаются на два лагеря – одни изъ нихъ разсматриваютъ растворы какъ механическія, другіе химическія соединенія – *гидраты*, отсюда и сами ученые этой категоріи извѣстны подъ именемъ *гидратистовъ*.

Они вовсе не отрицаютъ того, что тканевая влага проникаетъ въ растворъ, отчасти разлагаются на составные элементы.

Эта категорія ученыхъ разсматриваетъ

растворы насколько иное, - эти последние показали, что соли, будучи въ растворѣ, перестаютъ быть солями, но разлагаются въ числѣ на ихъ составныя части на которыя соли разлагаются при электролизѣ - на іоны, откуда ученіе объ извѣстныхъ подъ именемъ іонистовъ

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

Диссоціація

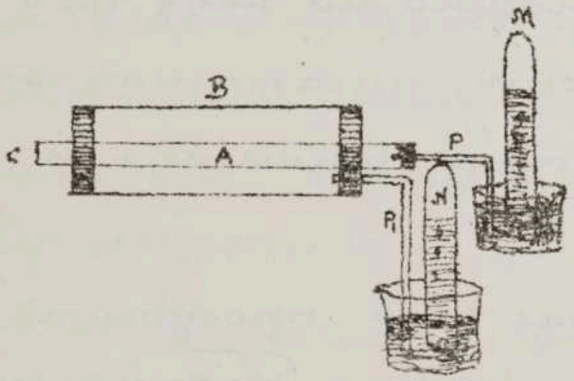
Воду можно разлагать нѣсколькими способами: или дѣйствуя на нее такими тѣлами, которыя имѣютъ за большее сродство къ одной изъ составныхъ ея частей, чѣмъ эти послѣднія между собою; о такихъ способахъ разложенія мы упоминали и раньше, напр., можно на воду дѣйствовать металлическимъ калліемъ, имѣющимъ громадное сродство къ O; но можно разлагать ее и электрическимъ токомъ.

Для даннаго случая удобнѣе всего произвести разложеніе воды при помощи прибора Гофмана который здѣсь описанъ раньше

Воду можно разлагать также при помощи

нагрѣванія; при этомъ опыты Девиля показали, что для всякаго тѣла существуетъ не только полное разложеніе, но и частное, такъ напр., вода разлагается обыкновенно при 2500° но при температурѣ въ 1000° уже начинается частное разложеніе называемое диссоціаціей; именно при этомъ отчасти вода разлагается на составные элементы, но вся масса остается неразложенной. Это частное тѣло такъ называемое диссоціонное разложеніе подчиняется нѣкоторымъ законамъ которые очень важны въ практическомъ отношеніи.

Девиль разработавшій законы диссоціаціи производилъ свои опыты для воды слѣдующимъ образомъ: Не глазированную трубку A окружаютъ глазированной трубкой B и весь приборъ помѣщаютъ въ печь Въ трубку A съ конца C впускаютъ водяной паръ, а въ трубку B угольный ангидридъ. Въ противоположныхъ концовъ трубокъ A и B выходятъ болѣе тонкія трубки p и p₁, которыя покрыты двуѣшетчатыми M и N

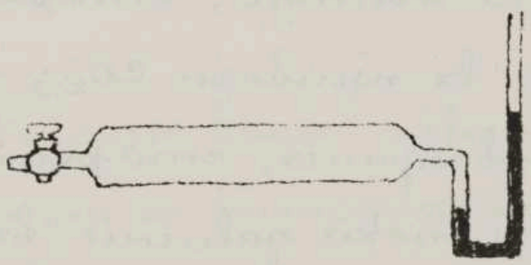


Если бы вода не разлагалась при температуре 1000° то в эвдіометрах не образовалось бы газовъ (H и O) Но оказывается, что как только температура достигнетъ этой величины то эвдіометръ N наполняется водородомъ, а M кислородомъ. Угольный ангидридъ есть въ данномъ случаѣ газъ индифферентный. Роль его увеличить своимъ теченіемъ водорода проса-чивающійся изъ трубки A въ трубку B и выходящаго черезъ p, въ N Въ N находится едкій калій служащій для поглощенія CO_2

Диссоціація тѣмъ подчиняется нѣкоторому закону, который лучше можетъ быть выясненъ при разсмотрѣніи диссоціаціи $CaCO_3$ углекислаго кальція.

Берется стеклянная трубка съ краномъ на одномъ концѣ и манометръ на другомъ; въ широкую трубку кладется нѣсколько $CaCO_3$ и нагрѣвается; при нѣкоторой температурѣ (выше 440°) начинается диссоціація т. е. нѣкоторое количество $CaCO_3$ разлагается по уравненію

фиг 36



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

CaO – окись кальція – твердое тѣло и остается въ трубкѣ CO_2 – все 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 все хода реакціи нужно или уменьшить давленіе или увеличить температуру.

Если увеличить 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 вліяніе давленія на диссоціацію мы оставимъ прежнюю температуру, выгнавши по возможности быстро, открывъ кранъ a, 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 ему и прежней температурѣ, и такъ это повторяется всегда; отсюда видимъ, что всякой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное давленіе, назыв. въ этомъ случаѣ диссоціоннымъ (такъ

напр. при 440° давление = 0 mm при 860° = 85 m/m при 1040° ... 520 m/m и т. д. но для одной и той же температуры оно одинаково, как бы долго не поддерживалась эта температура.

Форма сосуда и количество помещенного $CaCO_3$ также не имеет вліянія на давленіи, такъ что послѣднее зависитъ исключительно отъ температуры и съ возрастаніемъ ея увеличивается.

Для различныхъ веществъ различно, конечно и диссоціонное давленіе.

Изъ этого видно, что полное разложеніе вещества помощью частныхъ разложеній - диссоціацій можно произвести и при значительно низшей температурѣ, чѣмъ обыкновенно.

Перекись водорода

(H_2O_2)

Кромѣ воды извѣстно еще другое соединеніе водорода съ кислородомъ, назыв. перекисью водорода она встрѣчается иногда въ природѣ, сопровождая дождевую воду; ея образованіе обусловливается въ этомъ случаѣ вѣроятно дѣйствіемъ солнечнаго свѣта.

Перекись водорода была открыта французскимъ

ученымъ Тенаромъ въ 1818 г.

Полученіе Перекись водорода въ большинствѣ случаевъ образуется при тѣхъ же условіяхъ какъ и озонъ но только при избыткѣ воды.

Такъ, напр., если дѣйствовать на перекиси металловъ крѣпкими кислотами, то получается озонъ, если же разведенными, то образуется перекись водорода.

Обыкновенно перекись водорода получаютъ дѣйствіемъ на перекись барія разведенной соляной кислотой

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

Изъ ур-ія видно, что результатомъ реакціи получаются вода, перекись водорода и хлористый барій $BaCl_2$; такъ какъ два послѣднія тѣла растворимы въ водѣ, то ихъ невозможно прямо отдѣлить другъ отъ друга, а надо одинъ изъ нихъ (выгоднѣе понятно $BaCl_2$) сдѣлать нерастворимымъ. Для этого прибавляютъ раствора сѣрнокислаго серебра Ag_2SO_4; это тѣло не дѣйствуя на перекись водорода, реагируетъ съ хлористымъ баріемъ:

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

получаемыя тѣла хлористое серебро ($AgCl$) и сѣрнокислый барій ($BaSO_4$) оба нерастворимы въ водѣ

потомъ, отфильтровавъ полученную жидкость получимъ чистую перекись водорода растворенную въ водѣ.

II Для полученія перекиси водорода пользуются также дѣйствіемъ углекислаго газа на чистый гидратъ перекиси барія, для чего въ водѣ размѣшиваютъ этотъ гидратъ и въ такую воду пропускаютъ быструю струю углекислаго газа. При этомъ образуется углекислотовая соль въ водѣ не растворимая и перекись водорода, остающаяся въ водномъ растворѣ и потому легкимъ процѣживаніемъ удобно уже раздѣлить эти два вещества

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O + aq = BaCO_3 + H_2O_2 + aq.$$

III Еще проще брать слабый холодный растворъ сѣрной кислоты и прибавлять къ нему почти до насыщенія перекись барія.

Здѣсь образуется сѣрнокислый барій, нерастворимый въ водѣ

$$BaO_2 + H_2SO_4 + aq = BaSO_4 + H_2O_2 + aq.$$

Прибавленные къ обѣимъ частямъ знаки aq означаютъ, что въ этой реакціи участвуетъ вода (aqua)

Выше упомянутыми и многими другими способами получается болѣе или менѣе слабый рас-

творъ перекиси водорода въ водѣ. Большую часть этой воды можно удалить подвергая полученный растворъ охлажденію низкой муки тогда вода замерзаетъ перекись же водорода остается въ жидкомъ состояніи. Остающуюю воду въ количествѣ нѣсколькихъ процентовъ, удаляютъ помѣщая растворъ перекиси водорода подъ колоколъ воздушнаго насоса, въ присутствіи вещества сильно поглощающаго влажность, напр. концентрированной сѣрной кислоты.

Необходимо замѣтить, что перекись водорода въ особенности въ слабыхъ растворахъ и чистомъ видѣ чрезвычайно непостоянна, даже при обыкновенной температурѣ, поэтому ее нужно сохранять въ сосудахъ постоянно охлажденныхъ, иначе она разлагается на кислородъ и воду.

Свойства. Безводная перекись водорода представляетъ собою безцвѣтную густую жидкость уд. в. 1,455, которая не застываетъ при охлажденіи даже до — 30°. Она имѣетъ горькій вяжущій вкусъ и обладаетъ нѣкоторымъ запахомъ она можетъ испаряться въ безвоздушномъ пространствѣ и легко растворима въ водѣ и эфирѣ. Въ слабомъ растворѣ перекись водорода весьма

некрочна въ слабомъ эфе сохраняется довольно; разложеніе ея на кислородъ и воду

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

происходитъ удже при средней температурѣ (начиная отъ 20° С) и ускоряется нагрѣваніемъ, доходя даже до взрыва. Ее можно разложить такъже электрическимъ токомъ, при этомъ получается кислородъ и водородъ въ равныхъ объемахъ

$$H_2O_2 = H_2 + O_2$$

Судя по результатамъ электролиза составъ перекиси водорода долженъ бы выразиться НО, но обыкновенно эту формулу удваиваютъ, такъ какъ кислородъ въ ней не насыщенъ вполнѣ водородомъ имѣетъ запасъ средства, а потому при встрѣчѣ двухъ такихъ группъ (НО) так наз. водныхъ остатковъ происходитъ лишь соединеніе въ H_2O_2

Справедливость такого взгляда подтверждается нейтральностью перекиси водорода и характеромъ ея химическихъ реакцій.

Перекись водорода дѣйствуетъ на очень многія тѣла сильно окисляющимъ образомъ подобно озону - такъ напр. она окисляетъ сѣрнистый ангидридъ SO_2 въ сѣрный SO_3

$$SO_2 + H_2O_2 = SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

въ редуцированномъ получится сѣрная кислота (H_2SO_4) такъ какъ сѣрный ангидридъ энергично соединяется съ водою

Іодисто-калій также она окисляетъ KJ переводя его въ ѣдкій калій съ выдѣленіемъ свободнаго іода

$$2KJ + H_2O_2 = 2KHO + J_2$$

Реакція эта идетъ также какъ и при дѣйствіи озона, но не такъ легко.

Вообще всѣ реакціи съ перекисью водорода идутъ гораздо медленно, чѣмъ съ озономъ, требуютъ долгаго времени, потому что въ ея частицѣ атомы находятся сравнительно въ состояніи довольно устойчиваго равновѣсія. Но все таки въ частицѣ перекиси водорода одинъ атомъ кислорода имѣетъ меньше средствъ къ остальнымъ двумъ атомамъ водорода и одному атому кислорода чѣмъ тѣ одинъ къ другому и поэтому легко выдѣляется при удобныхъ условіяхъ

Самая же окислительная способность кислорода выдѣляющагося изъ озона и перекиси водорода объясняется тѣмъ, что кислородъ въ этомъ случаѣ находится какъ говорятъ въ состояніи выдѣленія (in statu nascendi), т. е. атомы его въ это время еще не успѣли химически соединиться

къ молекулы, не затратили части, слѣд. своего сродства, а потому и дѣйствуютъ съ большею энергіей. Хотя перекись водорода вообще въ своихъ реакціяхъ окисленія дѣйствуетъ такъ же какъ и озонъ, но есть нѣкоторыя реакціи окисленія, которыя характерны, могутъ служить признаками для перекиси водорода. Къ такимъ реакціямъ относится дѣйствіе ея на хромовую кислоту. Реакція эта ведется такимъ образомъ: въ пробирку наливаютъ кислаго двухромокислаго кали (соль хромовой кислоты) и прибавляютъ нѣсколько соляной кислоты тогда образуется хромовая кислота; затѣмъ сюда же прибавляютъ перекиси водорода, тогда эта послѣдняя переводитъ хромовую кислоту въ высшую степень окисленія надхромовую кислоту, это-же придаетъ темносинюю цвѣта, вслѣдствіе чего вся жидкость окрашивается въ синій цвѣтъ.

Чтобы сдѣлать это окрашиваніе замѣтнее прибавляютъ нѣсколько капель эфира и взбалтываютъ смѣсь, тогда вся надхромовая кислота перейдетъ въ эфирный растворъ, а такъ какъ эфиръ легче воды и не смѣшивается съ ней, то на поверхности жидкости получится

слой эфирного раствора надсерной кислоты съ прекраснымъ синимъ цвѣтомъ

Окислительнымъ дѣйствіемъ перекиси водорода объясняется обезцвѣчиваніе ею многихъ растительныхъ красокъ, напр. лакмуса, индиго, кошениля (красящаго вещества червеца) и друг.

Дѣйствіе это состоитъ въ данномъ случаѣ въ переводѣ красящихъ пигментовъ, сложныхъ органическихъ соединеній (состоящихъ главнымъ образомъ изъ углерода, водорода и кислорода) въ болѣе простыя безцвѣтныя соединенія CO_2 и H_2O; этимъ свойствомъ перекиси водорода пользуются при отбѣлкѣ тканей; для этого подвергаютъ окрашенныя ткани дѣйствію ея при этомъ красящія вещества разрушаются; на самую же ткань, которая состоитъ изъ клѣтчатки, органическаго же соединенія по сравнительно прочнаго и выносящаго высокую температуру, перекись водорода почти не дѣйствуетъ

Очень интересное примѣненіе нашла перекись водорода вслѣдствіе содѣйствовавшей въ недавнее время модѣ на рыжіе волосы; цвѣтъ волосъ вообще зависитъ отъ присутствія въ нихъ красящаго вещества а это вещество можетъ разру-

мается отъ дѣйствія H_2O_2; поэтому смачивая волоса нѣсколько временемъ этимъ растворомъ можно довести черные и темные волосы до желтаго оттѣнка блѣднаго цвѣта.

Перекись водорода употребляется также при реставраціи, обновленіи старыхъ картинъ. Извѣстно, что картины, писанныя масляными красками, оставаясь долгое время на воздухѣ, чернѣютъ.

Это происходитъ отъ того, что почти во всякой краскѣ (по крайней мѣрѣ во всѣхъ свѣтлыхъ тонахъ) находится свинцовая бѣлила, представляющія по составу углекислый свинецъ $PbCO_3$; на это соединеніе отъ дѣйствія сѣроводорода H_2S который почти всегда находится въ воздухѣ (особенно въ городскихъ помѣщеніяхъ) въ теченіи времени превращается въ сѣрнистый свинецъ PbS, темно-бураго цвѣта

$$PbCO_3 + H_2S = PbS + H_2O + CO_2$$

если все смачивать такую картину жидкою перекисью водорода, то эта послѣдняя окисляетъ сѣрнистый свинецъ въ сѣрнокислый

$$PbS + 2H_2O_2 = PbSO_4 + 2H_2$$

вещество такого же бѣлаго цвѣта, какъ и свин-

новыя вещества, поэтому картина принимаетъ прежній видъ.

На некоторыя тѣла перекись водорода дѣйствуетъ не окисляющимъ, какъ обыкновенно, образомъ, а возстановляющимъ (т.е. освобождаетъ ихъ отъ кислорода) Такими тѣлами являются непрочные окислы, т.е. вещества сами способные окисляться, отдавая свой кислородъ

Такъ напр. H_2O_2 при дѣйствіи на окись серебра Ag_2O сама раскисляется въ водy и раскисляетъ Ag_2O въ металлическое серебро, выдѣляя кислородъ

$$Ag_2O + H_2O_2 = H_2O + Ag_2 + O_2$$

Точно также она дѣйствуетъ на марганцовистый калій $KMnO_4$ – тѣло богатое кислородомъ:

$$2KMnO_4 + H_2O_2 = 2KHO + 2MnO_2 + 2O_2$$

Такое непонятное повидимому дѣйствіе H_2O_2 легко объясняется тѣмъ, что окисляющіе атомы кислорода, какъ въ H_2O_2 такъ въ Ag_2O, такъ слабо связаны съ остальными группами атомовъ, что даже слабое сродство самихъ атомовъ кислорода другъ къ другу, т.е. стремленіе образовать изъ себя молекулу оказывается сильнее того сродства на столько, что при реакціи эти атомы кислорода отдѣляются и образуютъ

молекулу обыкновенного кислорода

Этотъ фактъ въ связи съ большой энергіей элементовъ въ состояніи выдѣленія и существованіемъ элементарныхъ тѣлъ въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ составляетъ вѣское подтвержденіе справедливости выведеннаго нами заключенія, что атомы простыхъ тѣлъ при обыкновенныхъ условіяхъ связаны попарно въ молекулы. Наконецъ H_2O_2 въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ разлагаться при дѣйствіи такихъ веществъ, которыя сами при дѣйствіи этой реакціи нисколько не измѣняются такъ дѣйствуютъ, напр., мелкораздѣленная платина, домятое серебро и др. Причина этого явленія мало изслѣдована, но вѣроятно здѣсь имѣетъ мѣсто стремленіе всѣхъ веществъ къ сгущенію на своей поверхности кислорода изъ H_2O_2 подобно сгущенію водорода губчатой платиной, но они все таки не могутъ удерфсать его и выдѣляютъ.

Этотъ взглядъ основывается на томъ, что при сгущеніи должно было бы играть важную роль количество поверхности, а опытъ показалъ, что платина и другія вещества не производятъ разложенія если взяты въ кускахъ.

Окислы

Кислород как было уже сказано, способен соединяться со всеми элементами за исключением фтора; эти соединения, называемые окислами, имеют важное значение в научно теоретическом отношении, потому что элементы лучше всего характеризуются по их кислородным соединениям.

Некоторые элементы, как напр. цинк Zn, алюминий Al и др. дают с кислородом только одно соединение (окись цинка ZnO, окись алюминия Al_2O_3) другие же два три и более.

Так марганец Mn имеет 4 окисла, а азот N - даже 5

MnO - закись марганца	N_2O - закись азота
Mn_2O_3 окись "	NO - окись
MnO_2 - перекись "	N_2O_3 - азотистый ангидрид
Mn_2O_7 марганцевый ангид.	NO_2 - азотноватый "
	N_2O_5 - азотный

Все эти степени окисления обозначаются особыми названиями; самыя употребительныя изъ нихъ суть: закись, окись, перекись, ангидридъ кислоты; при этомъ если элементъ имѣетъ болѣе одной степень окисления, то ее въ большинствѣ случа-

часть именуют „окисью", если все настолько, что имя дают названия из числа вышеуказанных, то руководствуются при этом не абсолютным, даже не относительным количеством данного вещества, а только лишь химическим характером.

Поэтому иногда приходится давать окислам и другие более соответствующие для таких случаев, названия.

Напр. кроме нормального окисла серебра Ag_2O, наз. окисью серебра, существует еще другой, весьма непрочный состава Ag_4O, он называется недокисью; железо, кроме таких FeO и окиси Fe_2O_3 имеет еще окись, стоящий по составу между этими двумя. $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 + FeO$; его называют закисью-окисью железа. Подобно тому, как могут происходить соединения между двумя элементами, так точно могут соединяться два окисла, сливаясь воедино, так напр., окись меди CuO, реагируя с серным ангидридом SO_3 дает сернокислую медь (медный купорос): $CuSO_4$

$$CuO + SO_3 = CuSO_4$$

Все различные окислы обладают неодинаковыми

сродством друг к другу.

Приведем, напр., несколько окислов различных элементов — металлов и металлоидов (в первом ряду помещены окислы металлов, а во втором — окислы металлоидов.

K_2O	окись калия	Cl_2O	окись хлора
Na_2O	" натрия	CO_2	угольный ангидрид
CaO	" кальция	N_2O_5	азотный "
CuO	" меди	P_2O_5	фосфорный "
Al_2O_3	" алюминия	SO_3	— серный "

Из рассмотрения способности каждого из этих окислов соединяться с другими, оказалось, что энергично соединяются между собою с образованием прочных соединений только окислы, взятые из разных столбцов; окислы одного и того же ряда или в большинстве случаев вовсе не соединяются или образуют весьма непрочные соединения (так напр., Na_2O соединяясь с Al_2O_3 образуя $Al(NaO)_3$ назыв. алюминат натрия соединение разлагающееся на воздухе от действия атмосферной CO_2)

Точно такое же свойство замечается и в самых элементах: металлы напр. не могут энергично соединяться между собою, а если и сое-

диняются, то образуютъ неопредѣленныя соединенія сплава, въ которыхъ; какъ и въ растворахъ слабо проявляется характеръ химическаго соединенія.

Съ металлоидами же металлы соединяются весьма энергично, такъ напр., при соединеніи серы съ желѣзомъ, замѣчается отдѣленіе свѣта и теплоты происходитъ горѣніе. Но въ элементахъ подобное раздѣленіе на двѣ группы проявляется не такъ рѣзко, какъ въ ихъ кислородныхъ соединеніяхъ; послѣднія, такъ сказать, обостряютъ это различіе въ свойствахъ, такъ, напр, Al не соединяется съ сѣрой, не смотря на то, что они относятся къ различнымъ группамъ, но ихъ окисла Al_2O_3 и SO_3 соединяются между собою весьма энергично.

Металлы и металлоиды отличаются другъ отъ друга своимъ отношеніемъ къ дѣйствію электричества. Если разлагаютъ какое нибудь соединеніе металла съ металлоидомъ гальваническимъ токомъ, то на положительномъ полюсѣ всегда выдѣляется металлоидъ, а на отрицательномъ металлъ; поэтому металлы будутъ вообще **электроположительны**, а металлоиды **электроотрицательны**.

Точно также при дѣйствіи гальваническаго тока на соединеніе металлическаго окисла, съ металлоиднымъ на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется обыкновенно металлическій окисель, а на положительномъ металлоидный.

Вслѣдствіе такой противоположности въ свойствахъ два ряда окисловъ носятъ еще особыя родовыя названія, именно металлическія окислы назыв. основными окислами, а металлоидныя — кислотными окислами.

Значеніе этихъ названій объясняется свойствами соединеній этихъ окисловъ съ водою.

Огромное большинство окисловъ, какъ металловъ, такъ и металлоидовъ способны давать съ водой химическія соединенія, которыя вообще называются гидратами, напр.

$$K_2O + H_2O = 2KHO; \quad N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Въ гидратахъ этихъ окисловъ замѣчается такое же распаденіе на двѣ группы, какъ у элементовъ и у безводныхъ окисловъ; но въ этомъ случаѣ противоположность свойствъ этихъ двухъ группъ проявляется еще полнѣе, еще рѣзче.

1) Первую группу составляютъ кислоты. Этотъ разрядъ гидратовъ характеризуется прежде всего кислымъ вкусомъ; хотя, какъ исключенія, попадаются и безвкусныя кислоты, нап. кремневая, но это зависитъ отъ того, что онѣ нерастворимы въ водѣ и поэтому не могутъ производить впечатлѣнія на нашъ органъ вкуса.

2) Далѣе - онѣ способны реагировать съ углекислыми солями (мѣлъ, мраморъ, поташъ, сода) и др. вытѣсняя изъ нихъ углекислоту; внѣшнимъ образомъ это показывается тѣмъ, что замѣчает-

ется химическое вещество выделения углекислоты.

Этотъ признакъ основанъ на томъ, что углекислота представляетъ собою одну изъ самыхъ слабыхъ кислотъ и потому можетъ вытѣсняться почти всѣми другими кислотами.

3) Наконецъ третій признакъ кислоты состоитъ въ способности изменять цвѣтъ нѣкоторыхъ растительныхъ пигментовъ, измѣненіе это различно у различныхъ пигментовъ; для лакмуса же, который обыкновенно употребляется въ лабораторіяхъ для этой цѣли, измѣненіе цвѣта состоитъ въ томъ, что онъ изъ синефіолетоваго дѣлается ярко-краснымъ.

II) Вторую группу гидратовъ составляютъ основанія или щелочи, которыя по свойствамъ представляютъ прямую противуположность кислотамъ.

Они также имѣютъ свой характеръ вкусъ щелочной (вкусъ поташа, мыльной воды); на углекислыя соли они не дѣйствуютъ и на лакмусъ дѣйствуютъ обратно, т.е. лакмусъ, окрашенный кислотой въ ярко-красный цвѣтъ, они превращаютъ въ первоначальный сине-фіолетовый.

При разсмотрѣніи состава кислотъ и основаній оказывается, что кислоты суть гидраты окисловъ металлоидовъ, а основанія гидраты

драты окисловъ металловъ. При этомъ они показываютъ такое же свойство, какъ и элементы, т.е. основанія не соединяются между собою, точно такъже и кислоты; но основанія и кислоты реагируютъ и образуютъ соли.

$$CaO_2H_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$$

Изъ этихъ урав-ій видно, что при образованіи солей всегда выдѣляется вода.

Соль, продуктъ взаимодѣйствія кислотъ и основаній, составляетъ тѣло, среднее по отношенію къ ихъ свойствамъ; съ точки зрѣнія состава, она какъ видно изъ формулъ, представляетъ кислоту, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ.

Прежде считали, что причиною кислотныхъ свойствъ кислоты, самой существенной частью ея является кислородъ; это показываетъ даже названіе его; но этотъ взглядъ оказывается въ настоящее время не совсѣмъ справедливымъ, такъ какъ со времени установленія его открытъ цѣлый рядъ кислотъ, которыя не содержатъ вовсе кислорода, такова, напр. хлористоводородная (соляная кислота) HCl, бромистоводородная HBr, сѣроводородная H_2S, синильная HCN и др.

Кромѣ того кислотныя свойства многихъ кислотныхъ окисловъ обнаруживаются только въ соединеніяхъ ихъ съ водою въ видѣ гидра-

тов т.е. тогда, когда кромѣ кислорода присутствуетъ и водородъ.

Напр., если растворить сѣрнистый ангидридъ SO_2 (названіе „ангидридъ" т.е. безводный, имѣетъ цѣлью показать, что окисель, назыв. этимъ именемъ, способенъ, соединяясь съ водою, образовать кислоту; такое особое указаніе дѣлается потому, что нѣкоторые окисы металлоидовъ, какъ, напр. закись азота N_2O, окись углерода CO, не способны соединяться съ водою и образовать кислоту.) въ безводномъ спиртѣ, то этотъ растворъ не показываетъ кислотныхъ свойствъ: не разлагаетъ, напр., съ шипѣніемъ углекислыхъ солей; но если къ этому раствору прилить воды, то SO_2 превращается въ сѣрнистую кислоту

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3,$$

которая уже разлагаетъ углекислыя соли съ выдѣленіемъ углекислоты.

Такимъ образомъ оказывается, что кислотный характеръ тѣлъ зависитъ главнымъ образомъ отъ водорода. Но все таки нельзя безусловно отрицать и значенія присутствія кислорода; такъ какъ нѣкоторые основные окисы, по присоединеніи къ нимъ новаго количества кислорода превращаются въ кислотныя.

Такъ, напр., окись марганца: Mn_2O_3 представляетъ собою основаніе, способное давать съ кислотами соли; если же прибавить къ ней еще

кислорода: $Mn_2O_3 + O = 2MnO_2$

получается перекись марганца, которую нельзя уже назвать вполнѣ основаніемъ, такъ какъ она при реакціяхъ съ кислотами не даетъ самостоятельно соли, а распадается при этомъ на окись марганца Mn_2O_3, которая соединяется съ кислотой и кислородъ, который выдѣляется.

Дальнѣйшее же присоединеніе кислорода къ перекиси марганца превращаетъ ее въ обыкновенный кислотный окисель:

$$2MnO_2 + O_3 = Mn_2O_7.$$

Послѣднее вещество назыв. ангидридомъ марганцовой кислоты, которая можетъ давать уже съ основаніями соли.

Тоже самое замѣчается въ окислахъ хрома Cr_2O_3 — окись хрома представляетъ собою основаніе, а CrO_3 — хромовый ангидридъ есть уже кислотный окисель.

Группа Галоидовъ.

Къ этой группѣ относятся элементы: хлоръ Cl, бромъ Br, іодъ J, а также фторъ Fl, представляющіе по ихъ химическому характеру полное сходство.

Они названы галоидами (солеродами) вслѣдствіе способности ихъ прямо образовать съ металлами солеобразныя соединенія.

Хлоръ
(A = 35,5)

Обладая весьма сильнымъ сродствомъ ко многимъ тѣламъ, хлоръ (Lflor, chlore) въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается; въ связанномъ же состояніи онъ находится въ громадномъ количествѣ. Самое распространенное соединеніе его есть поваренная или каменная соль, представляющая соединеніе его съ металломъ натріемъ хлористый натрій NaCl, это вещество содержится въ значительномъ количествѣ растворенномъ въ морской водѣ, также и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ водахъ.

Въ твердомъ видѣ каменная соль образуетъ цѣлыя залежи, какъ напр., въ Страсфуртѣ въ Германіи. (въ этихъ залежахъ находится также громадное количество хлористаго калія KCl); въ Венгріи въ Австріи и у насъ въ Илецкой Защитѣ.

Хлоръ былъ открытъ въ 1774 году шведскимъ химикомъ Шееле; изслѣдованія Гей-Люссака и Тенара во Франціи (1809) и Дэви въ Англіи (1810) установили его элементарную природу.

Хлоръ можно получить изъ хлороводорода HCl, дѣйствуя на него перекисью марганца MnO_2; при этомъ реакція идетъ такъ, что хлоръ получается не непосредственнымъ разложеніемъ

Hcl перекисью марганца, которое можно бы изобразить такимъ уравненіемъ:

$$MnO_2 + 4Hcl = Mncl_2 + 2H_2O + cl_2,$$

-а разложеніемъ образующагося при этомъ промежуточнаго мало прочнаго тѣла $Mncl_4$ т. е. полагаютъ, что сначала при дѣйствіи MnO_2 на Hcl получается $Mncl_4$, который, какъ малопрочное тѣло, разлагается при слабомъ нагрѣваніи на $Mncl_2$ и cl_2:

$$MnO_2 + 4Hcl = 2H_2O + Mncl_4$$
$$Mncl_4 = Mncl_2 + cl_2$$

Но въ практикѣ обыкновенно не берутъ готоваго хлороводорода, а получаютъ его тутъ же дѣйствіемъ сѣрной кислоты (H_2SO_4) на хлористый натрій (Nacl):

$$H_2SO_4 + 2Nacl = Na_2SO_4 + 2Hcl.$$

Такимъ образомъ для полученія хлора нужно взять сѣрной кислоты (H_2SO_4), перекиси марганца (MnO_2) и хлористаго натрія (Nacl); – эту смѣсь нагрѣваютъ въ колбѣ (нагрѣваніе нужно для разложенія $Mncl_4$, потому что при обыкновенной температурѣ реакція идетъ такъ:

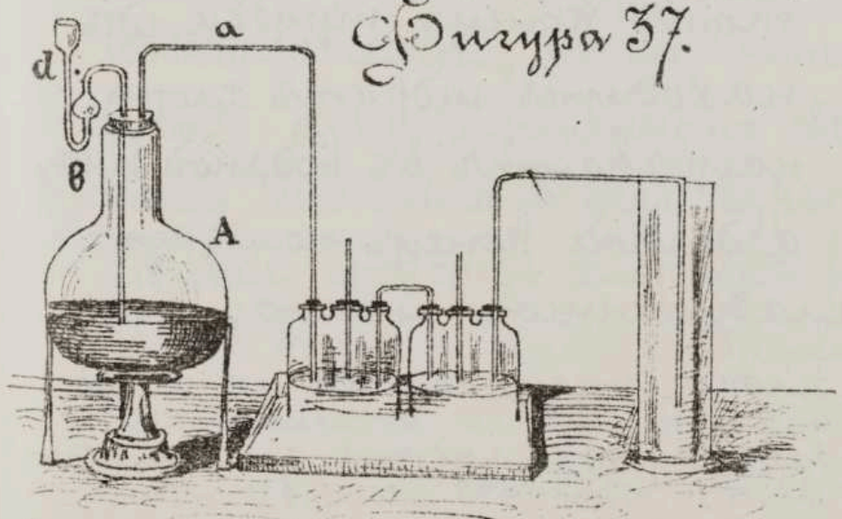
$$MnO_2 + 4Hcl = Mncl_4 + 2H_2O,$$

хлора, какъ видно изъ урав-ія не выдѣляется. Приборъ, употребляемый для полученія cl, состоитъ изъ колбы A (фигура 37), закрытой пробкою, въ которую вставлены газоотводная трубка (a) и такъ наз. Вельтерская воронка (b). Въ эту воронку наливается та жидкость, которую

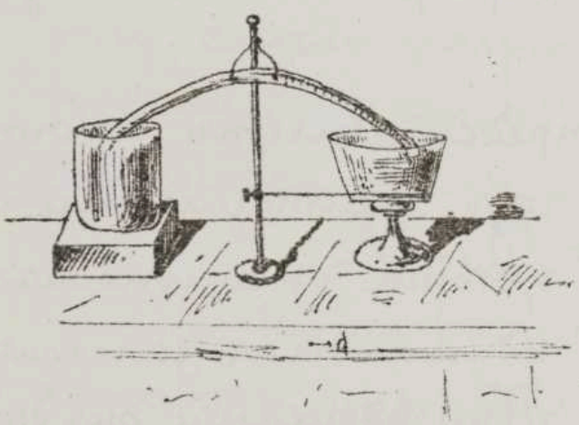
нужно приставить въ колбу A или если этого не требуется, какая либо другая. Эта воронка во первыхъ даетъ возможность приливать жидкость во время самаго хода реакціи и во вторыхъ предохраняетъ въ случаѣ уменьшенія давленія (напр. отъ понижсенія температуры) въ колбѣ A отъ перебрасыванія въ нее жидкости изъ промывныхъ стклянокъ B и C, потому что при этомъ въ открытой вѣтви Вальтеровской трубки жидкость будетъ опускаться, а въ шарикъ (c) подниматься и такъ какъ шарикъ имѣетъ гораздо больший діаметръ, чѣмъ трубка, то высота жидкости въ шарикѣ будетъ увеличиваться очень незначительно и лишь только перевысъ атмосфернаго давленія надъ внутреннимъ достигнетъ такой величины, которая будетъ соотвѣтствовать давленію столба ab, тогда черезъ воронку abc будетъ попадать въ приборъ воздуха и слѣдовательно жидкость изъ стклянокъ B и C не будетъ въ состояніи переброситься въ колбу A.)

Свойства. Хлоръ представляетъ собою газъ желтозеленаго цвѣта съ сильнымъ удушливымъ запахомъ. При вдыханіи онъ дѣйствуетъ весьма вредно на слизистую оболочку горла, производитъ воспаленіе ды-

Фигура 37.



дыхательных путей. Уд. вес его = 35,5 (H=1) или 2,45 (воздух=1). Хлоръ очень легко растворяется въ водѣ (1 об. растворяетъ при 20° С 2 об. хлора); получаемый водный растворъ хлора называемый хлорной водой, обладаетъ всѣми свойствами хлора и поэтому часто употребляется вмѣсто него въ лабораторіяхъ и аптекахъ. Если такой растворъ охлаждать ниже нуля, то изъ него выдѣляются желтозеленые кристаллы соединенія хлора съ водой, наз. гидратомъ хлора, состава $Cl_2\ 10H_2O$, они разлагаются даже при слабомъ нагрѣваніи (30°–40°). Хлоръ довольно легко сгущается въ жидкость (при обыкновенной температурѣ подъ давленіемъ 10 атмосферъ или при нормальномъ давленіи охлажденіемъ до –40°). Въ такомъ видѣ онъ представляетъ собою подвижную жидкость темнаго желто-зеленаго цвѣта съ удѣльн. вѣс. 1,3 (вода = 1). (Сгущеніе можно произвести также слѣд. путемъ: въ изогнутую трубку (фиг. 37) вносятъ нѣсколько кристалловъ гидрата хлора и запаиваютъ трубку съ обоихъ концовъ. Затѣмъ тотъ конецъ трубки, гдѣ находится гидратъ хлора, нагрѣваютъ въ водяной банѣ, а другой конецъ помѣщаютъ въ снарядъ съ охладительной смѣсью; при нагрѣваніи гидратъ хлора разлагается на хлоръ и воду; хлоръ выдѣляется, образуется значитель-



ное давленіе, и потому часть его случается въ жидкость въ охлажденномъ концѣ трубки.)

По своему химическому характеру хлоръ представляетъ весьма энергичный элементъ; онъ способенъ прямо соединяться почти со всѣми элементами, за исключеніемъ лишь азота, углерода и кислорода; но и съ этими элементами онъ можетъ соединяться косвеннымъ путемъ давая непрочныя соединенія.

Со многими веществами онъ соединяется уже при обыкновенной температурѣ, причемъ замѣчается иногда выдѣленіе теплоты и свѣта.

Такъ, напримѣръ, мелкій порошокъ сурьмы (Sb), внесенный въ атмосферу хлора горитъ яркимъ пламенемъ, образуя бѣлый дымъ, представляющій собою продуктъ соединенія - хлористую сурьму $SbCl_3$.

Но особенно энергично хлоръ соединяется съ водородомъ: струя водорода горитъ въ атмосферѣ хлора такъ же, какъ и въ кислородѣ.

Смѣсь хлора и водорода въ равныхъ объемахъ соединяется съ сильнымъ взрывомъ безъ предварительнаго нагрѣванія, при дѣйствіи лишь прямыхъ солнечныхъ лучей; въ темнотѣ взаимодѣйствіе не бываетъ; а въ разсѣянномъ свѣтѣ соединеніе происходитъ медленно и безъ взрыва.

Такое сродство хлора къ водороду проявляетъ свою силу даже и надъ соединеніями послѣдняго: хлоръ разлагаетъ почти всѣ водородныя соединенія, отнимая у нихъ водородъ. Такъ, напр., свѣтильный газъ (пред-

ставляющій собою смѣсь нѣсколькихъ соединеній водорода съ углеродомъ), зажженный на воздухѣ, продолжаетъ горѣть въ атмосферѣ хлора, но тусклымъ пламенемъ, выдѣляющимъ громадное количество копоти; послѣднее явленіе обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что углеродъ не способенъ соединяться съ хлоромъ, а потому выдѣляется въ свободномъ состояніи въ видѣ мелкихъ частицъ угля.

Хлоръ способенъ отнимать водородъ даже у наиболѣе прочнаго соединенія его — у воды, выдѣляя кислородъ и образуя хлористый водородъ:

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2.$$

Поэтому сосуды, въ которыхъ сохраняется хлорная вода, должны быть приготовлены изъ чернаго стекла такъ какъ въ противномъ случаѣ вода черезъ нѣкоторое время разрушится отъ дѣйствія хлора.

Замѣчательна также способность хлора обезцвѣчивать окрашенные ткани, цвѣты и т. пр. разрушая окрашивающіе ихъ пигменты; эта обезцвѣчивающая способность проявляется только въ присутствіи воды; сухой же хлоръ на сухія окрашенныя вещества или вовсе не дѣйствуетъ, или дѣйствуетъ или дѣйствуетъ черезъ очень долгое время. Присутствіе воды необходимо здѣсь потому, что причиной обезцвѣчиванія служитъ не самъ хлоръ, а кислородъ, выдѣляющійся изъ воды при дѣйствіи на нее хлоромъ:

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2;$$

большая же энергія кислорода въ этомъ случаѣ, какъ

и при обесцвѣчиваніи одинаковъ и перекисью водорода зависитъ отъ того что онъ находится въ это время въ состояніи выдѣленія.

Такъ хлоръ обесцвѣчиваетъ растворы индиго и лакмуса, также ткань, окрашенную красной ализариновой краской.

Въ послѣднемъ легко убѣдиться, если опустить кусокъ такой ткани въ цилиндръ D (фиг.), въ которомъ собирается хлоръ. Но будучи влажной, она не теряетъ своего цвѣта, но какъ скоро мы впустимъ въ тотъ же цилиндръ пары воды, ткань въ довольно короткое время обесцвѣчивается.

Благодаря этой способности хлора его въ послѣднее время стали примѣнять въ техникѣ для наведенія рисунковъ на ткань.

Для этого поступаютъ такимъ образомъ: на ткани, окрашенной въ однородный цвѣтъ, печатаютъ рисунокъ растворомъ какого нибудь вещества, хорошо поглощающаго влагу, напр., ѣдкимъ кали KOH, затѣмъ подвергаютъ эту ткань дѣйствію хлора. Тѣ мѣста, гдѣ находится KHO будутъ влажны и поэтому обесцвѣтятся, остальное же пространство остается окрашеннымъ въ прежній цвѣтъ.

Употребленіе хлора требуетъ осторожности, такъ какъ онъ можетъ разрушить и самую ткань.

Хлоръ вслѣдствіе своихъ окислительныхъ свойствъ употребляется также для дезинфек-

ции, такъ какъ они могутъ умерщвлять (сжигать) вредныя міазмы и низшіе организмы.

Бромъ
(Br=80)

Бромъ (Brom, Brome) значительно распространенъ въ природѣ, но менѣе чѣмъ хлоръ.
Главный источникъ его это морская вода въ которой онъ заключается въ видѣ бромистаго натрія NaBr, вмѣстѣ съ хлористымъ натріемъ, хотя гораздо въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ послѣдній; кромѣ того бромистый натрій находится еще въ водѣ нѣкоторыхъ минеральныхъ источниковъ, а также въ верхнихъ слояхъ Стрясфурскихъ залежей.
Бромъ былъ открытъ въ 1826 году французскимъ химикомъ Балляромъ (Balard).
Полученіе. Полученіе брома вполнѣ аналогично полученію хлора: смѣсь перекиси марганца и бромистаго натрія обливаютъ сѣрной кислотой и нагрѣваютъ:

$$MnO_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Br_2 + 2H_2O.$$

Въ практикѣ бромъ въ большихъ количествахъ добываютъ изъ маточныхъ разсоловъ, остающихся послѣ выдѣленія поваренной соли (NaCl) изъ морской воды. Для полученія поваренной соли морскую воду выпариваютъ нагрѣваніемъ до такой степени, что она не въ состояніи будетъ уже содержать растворенными количество солей, которое содержало раньше, но этому часть ихъ выдѣля-

ляется изъ раствора въ видѣ кристалловъ (выкристаллизовывается). При этомъ количество каждой выдѣляющейся изъ раствора соли зависитъ, понятно, отъ количества въ которомъ содержалось эта соль въ растворѣ и отъ способности ея къ растворенію. При испареніи прежде всего выдѣляется изъ морской воды NaCl, другія же соли, заключающіеся въ ней, какъ то бромистый натрій NaBr и соли магнія еще долго не выдѣляются. Когда хлористого натрія выдѣлилось уже значительное количество, и слѣдовательно въ растворѣ его осталось мало то остающаяся жидкость такъ наз. **маточный разсолъ**, содержащая въ себѣ остатокъ NaCl, нѣкоторое количество NaBr и другія соли, идетъ на полученіе брома.

Для этого растворъ этотъ обрабатываютъ сѣрной кислотой которая вытѣсняетъ галоиды изъ ихъ соединеній съ металлами и сама становится на ихъ мѣсто: $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$; $2NaBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HBr$; но эти реакціи не идутъ одновременно, такъ какъ сродство брома къ натрію гораздо слабѣе, чѣмъ сродство хлора къ натрію и потому сначала сѣрная кислота будетъ разлагать бромистый натрій, выдѣляя изъ него бромъ въ видѣ бромоводорода HBr, а хлористый натрій начнетъ разлагаться только тогда когда будетъ уже разложенъ весь NaBr.

Чтобы получить чистый бромоводородъ безъ примѣси хлороводорода опредѣляютъ напередъ посред-

ствомъ количественнаго анализа количество $NaBr$, содержащагося въ маточномъ разсолѣ; вычисляютъ затѣмъ по уравненію: $2NaBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HBr$; количество H_2SO_4 нужное, чтобы разложить весь $NaBr$ и прибавляютъ только это количество. Изъ получающагося HBr бромъ добываютъ дѣйствіемъ на него перекиси марганца. Можно также дѣйствовать одновременно и H_2SO_4 и MnO_2; тогда будетъ выдѣляться бромъ въ элементарномъ состояніи въ видѣ красновурыхъ паровъ, которые при охлажденіи сгущаются въ пріемникѣ въ жидкость; въ этомъ случаѣ MnO_2 и H_2SO_4 разсчитываются по уравненію:

$$MnO_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + Br_2 + 2H_2O$$

причемъ первой берутъ обыкновенно нѣсколько болѣе, чѣмъ слѣдуетъ по разсчету.

Свойства. Бромъ представляетъ собою тяжелую густую красновурую жидкость, весьма сильнаго характернаго запаха (отсюда и названіе Βρῶμος - вонючій). При $-22°$ С бромъ затвердѣваетъ въ желтоскурую чешуйчатую массу, похожую на іодъ. Онъ весьма летучъ; выдѣляетъ уже при средней температурѣ бурые пары. Уд. в. жидкаго брома при $0°$ равенъ 3,18 (вода=1) плотность паровъ брома $= 80$ (H=1) или 5,53 (воздухъ=1) Въ водѣ растворимъ нѣсколько больше, нежели хлоръ; получаемый растворъ желтокраснаго цвѣта наз. **бромной водой**. При охлажденіи бромной воды ниже $4°$ выдѣляются красные кристаллы;

состава $Br_2 10H_2O$ (гидратъ брома аналогичный гидрату хлора, только нѣсколько прочнѣе). Бромъ еще легче, чѣмъ въ водѣ, растворяется въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и сѣроуглеродѣ.

По химическому характеру бромъ вполнѣ аналогиченъ хлору, но обладаетъ нѣсколько меньшей энергіей и вытѣсняется поэтому хлоромъ изъ очень многихъ соединеній, напр. $2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$.

Съ водородомъ бромъ соединяется только при нагрѣваніи до 400°, но не при дѣйствіи солнечнаго свѣта. На органическія соединенія бромъ дѣйствуетъ вполнѣ, какъ хлоръ, т.е. отнимаетъ у нихъ водородъ, но только съ меньшей энергіей. Крахмальный клейстеръ водянымъ растворомъ брома окрашивается въ желтый цвѣтъ.

Іодъ
(I = 127)

Въ соединеніи съ натріемъ іодъ (Jod, Jode) вмѣстѣ съ хлоромъ и бромомъ заключается въ морской водѣ, но въ весьма незначительномъ количествѣ, такъ что добываніе его изъ морской воды невыгодно. Но нѣкоторые водоросли выбираютъ его изъ морской воды; зола этихъ водорослей отличается поэтому большимъ процентнымъ содержаніемъ іодистыхъ солей, чѣмъ морская вода.

Это явленіе — собираніе растеніемъ въ себѣ солей изъ окружающей среды есть общее свойственное

всьмъ растеніямъ вообще, какъ морскимъ такъ и сухопутнымъ и замѣчательно еще потому, что растенія собираютъ въ себѣ часто такія соли, присутствія которыхъ почти невозможно открыть въ почвѣ и водѣ, окружающей растеніе.

Такъ, всѣ растенія выбираютъ соли K, и если сжечь эти растенія, то легко обнаружить его присутствіе въ золѣ; особенно большимъ содержаніемъ K отличается зола обыкновенной крапивы. Еще рѣже встрѣчаются въ почвѣ соли литія (Li), однако мы находимъ большое количество его въ золѣ растенія — табака.

Въ золѣ морскихъ растеній іодъ былъ случайно открытъ въ 1811 году; затѣмъ онъ былъ болѣе обслѣдованъ Дэви и Гей-Люсакомъ въ 1815 году.

Кромѣ морской воды іодистый натрій встрѣчается также во многихъ минеральныхъ источникахъ, какъ то въ Крейцнахѣ, въ Старой-Руссѣ и т. д.

Полученіе. Подобно хлору и брому, іодъ можно получать нагрѣваніемъ іодистыхъ солей съ перекисью марганца и сѣрной кислотой. Въ практикѣ іодъ добываютъ изъ іодосодержащихъ веществъ, или по тому же методу, какъ и бромъ; или же дѣйствуютъ на эти вещества хлоромъ, который вытѣсняетъ іодъ изъ его соединеній. Выдѣленіе іода характеризуется фіолетовымъ цвѣтомъ выдѣляющихся паровъ его; но какъ только къ фіоле-

товымъ паромъ стали прибавляться красно-бурые пары; то это значитъ, что все количество іодистыхъ солей разложилось и начинаютъ разлагаться бромистыя соли; тогда операцію прекращаютъ.

Свойства. Свободный іодъ представляетъ твердое непрозрачное тѣло сѣрочернаго цвѣта, кристаллизующееся въ большихъ ромбическихъ пластинкахъ съ металлическимъ блескомъ.

Онъ имѣетъ характерный запахъ, слегка напоминающій запахъ хлора, непріятный горькій вкусъ и окрашиваетъ кожу въ бурый цвѣтъ. Удѣл. в. твердого іода = 4,95 (вода = 1). Онъ при 113° плавится въ темнобурую жидкость и кипитъ около 200°. Пары его имѣютъ фіолетовый цвѣтъ, плотность ихъ = 127 (H = 1) или = 8,7 (воздухъ = 1). Впрочемъ іодъ испаряется и при слабомъ нагрѣваніи, даже при обыкновенной температурѣ, но при этомъ онъ не переходитъ черезъ жидкое состояніе, а прямо изъ твердаго состоянія обращается въ паро-образное „возгоняется".

Эти пары по охлажденіи также прямо сгущаются въ твердое кристаллическое тѣло.

Въ водѣ іодъ очень мало растворимъ, нѣсколько легче онъ растворяется въ эфирѣ и спиртѣ; послѣдній растворъ часто употребляется въ медицинѣ, гдѣ наз. **іодной настойкой**. Всѣ эти растворы имѣютъ бурый цвѣтъ, между тѣмъ какъ другія жидкости, отличающіяся

своимъ индифферентнымъ характеромъ, какъ напр., хлороформъ и сѣроуглеродъ, растворяя іодъ, получаютъ фіолетовую окраску. Это показываетъ, что въ первомъ случаѣ раствореніе сопровождается еще особымъ химическимъ взаимодѣйствіемъ.

По химическому характеру іодъ весьма сходенъ съ хлоромъ и бромомъ; но обладаетъ меньшей энергіей и потому вытѣсняется или изъ растворовъ его соединеній съ металлами.

Такъ, напр., если къ раствору іодистаго калія прилить хлорной воды, то іодъ вытѣсняется

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2.$$

поэтому вода окрашивается въ желтобурый цвѣтъ.

Чтобы, сдѣлать болѣе замѣтнымъ присутствіе свободнаго іода, къ жидкости приливаютъ сѣроуглерода или хлороформа и взбалтываютъ ее, тогда эти жидкости, не смѣшивающіеся съ водой, сконцентрируютъ въ себѣ весь іодъ и получаютъ поэтому легко замѣтную фіолетовую окраску.

Въ первомъ случаѣ этотъ окрашенный слой будетъ находиться на самомъ днѣ сосуда, такъ какъ сѣроуглеродъ тяжелѣе воды, а во второмъ случаѣ наверху.

Іодъ соединяется съ металлами только при нагрѣваніи; съ водородомъ же онъ прямо не соединяется даже при нагрѣваніи. Собственно говоря это соединеніе можетъ происходить при температурѣ около 400°, но образующійся про-

дукть іодоводородъ HJ начинаетъ диссоціировать при температурѣ близкой къ этой и потому только что образовавшаяся частица HJ тотчасъ же и разлагается. Здѣсь кстати замѣтить, что явленію диссоціаціи подчиняются не только тѣла сложныя, но и элементы.

Въ прошломъ году нѣкоторыми учеными (О. Мейеръ и др.) были произведены работы съ цѣлью опредѣлить плотности въ газообразномъ состояніи іода и брома; при этомъ оказалось, что плотности этихъ элементовъ, а такъ же и хлора при высокихъ температурахъ нѣсколько меньше теоретическихъ (127 и 80) и отклоненіе это увеличивается съ увеличеніемъ температуры. Это объясняется тѣмъ, что молекулы этихъ элементовъ, состоящія изъ двухъ атомовъ, при высокой температурѣ (начиная съ яркокраснаго каленія), частью распадаются, диссоціируютъ, образуя молекулы, состоящія изъ одного атома, вслѣдствіе чего и происходитъ уменьшеніе удѣл. вѣса.

При очень высокихъ температурахъ, напр. при температурѣ солнца, вѣроятно, что всѣ элементы находятся въ видѣ атомовъ, на что отчасти указываютъ спектроскопическія изслѣдованія Локайера.

Такимъ образомъ выводы наши, относительно молекулъ и атомовъ справедливы вполнѣ при обыкновенныхъ условіяхъ; при высокихъ же температурахъ они измѣняются.

Весьма характерна для іода способность его окрашивать крахмальный клейстеръ въ темносиній цвѣтъ; при нагрѣваніи онъ пропадаетъ, при охлажденіи снова появляется. Реакція эта мало обслѣдована; нѣкоторые принимаютъ, что здѣсь происходитъ простая механическая смѣсь или раствореніе іода въ крахмалѣ; но исчезновеніе цвѣта при нагрѣваніи и появленіе его при охлажденіи указываютъ на это соединеніе, какъ на относящееся скорѣе къ категоріи опредѣленныхъ соединеній. Іодъ имѣетъ обширное примѣненіе въ фотографіи, въ медицинѣ и при фабрикаціи анилиновыхъ красокъ.

Фторъ.

(Fl. 19).

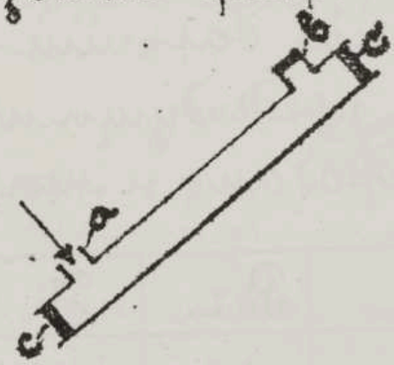
Фторъ вслѣдствіе способности своей энергично соединяться со многими тѣлами, не встрѣчается въ свободномъ состояніи въ природѣ, въ связанномъ же состояніе онъ встрѣчается довольно часто, въ видѣ минерала **плавиковаго шпата**, представляющаго собою фтористый кальцій $CaFl_2$; кромѣ того онъ находится въ значительномъ количествѣ въ другихъ минералахъ, какъ то въ слюдѣ, въ фосфоритахъ и др.; слѣды его открыты даже въ зубной эмали и костяхъ животныхъ.

Не смотря на то, что Fl былъ открытъ очень давно (въ 1773 году), онъ долго не могъ быть полученъ въ свободномъ состояніи; причиной этому громадное его сродство съ другимъ элементомъ, напр. съ H и ко многимъ металламъ. Какъ при соприкосновеніи съ водой онъ моментально разлагаетъ ее, соединяясь съ H, образуя фтористый водородъ FlH и освобождая O.

$$H_2O + Fl_2 = 2HFl + O.$$

Почти также онъ можетъ разлагать многія металлическія соединенія и соединяться съ освобожденными металлами, вслѣдствіе этого трудно найти матеріалъ для приготовленія сосуда, въ которомъ можно было бы получить Fl, такъ какъ фторъ разъѣдаетъ стекло (соединяясь съ кремніемъ Si, одной изъ составныхъ частей стекла), глину, фосфоръ, платину и др.

Опытъ фтора удобно наблюдать при помощи цилиндрической платиновой трубки, которая имѣетъ четыре отверстія; отверстія CC служатъ для наблюденія опыта газа; въ отверстія a пускаютъ самый газъ a черезъ отверстіе b опуская по временамъ кусокъ кремнія, узнаютъ полна ли трубка газомъ.



Уд. в. его принимаютъ =19(H=1), такъ какъ это число выражаетъ собою его атомный

* Эти отверстія закрыты прозрачными пластинками изъ плавиковаго шпата

вѣсъ, найденный вычисленіемъ.
Фторъ не соединяется съ О. ——
Въ разсмотрѣнныхъ нами элементахъ группы галоидовъ замѣчается поразительная постепенность въ измѣненіи ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ, и замѣчательно, что эта постепенность находится въ прямой зависимости отъ ихъ атомныхъ вѣсовъ, что показано въ приложенной таблицѣ.
Подобная же постепенность замѣчается и въ химическихъ свойствахъ галоидовъ: напр. съ водородомъ и металлами фторъ соединяется весьма энергично, образуя наиболѣе прочныя соединенія, іодъ же съ этими тѣлами соединяется съ весьма малой энергіей и образуетъ легко разрушающіяся соединенія; поэтому изъ всѣхъ послѣдующій галоидъ, т. е. имѣющій большій атомный вѣсъ выдѣляется предыдущимъ изъ своихъ соединеній съ водородомъ и металлами.

	Fl	Cl	Br.	J
Атомные вѣса	19	35,5	80	127
Состояніе при обыкн. темпер.	Газ.	Газообразно сжиж.	жидкость	Твер. т.
Цвѣтъ.	Безцвѣтн.	Желто-зел.	Красно-бур.	Почти черн.
Удѣльный вѣсъ въ жид. сост.	Неизвѣс.	1,33	3,18	4,95
Температура плавленія	"	°	-22°	+133°
Температура кипѣнія	"	-40°	+63°	+180°

Но по отношению к кислороду замѣчается совершенно обратное: чѣмъ большіе атомный вѣсъ галоидовъ, тѣмъ энергичнѣе онъ соединяется съ кислородомъ: такъ самыя прочныя кислородныя соединенія образуетъ іодъ, менѣе прочныя бромъ и хлоръ; для фтора-же кислородныя соединенія неизвѣстны совершенно.

Водородныя соединенія галоидовъ.

Всѣ галоиды соединяются съ водородомъ болѣе или менѣе энергично и образуютъ соединенія, сходныя между собой по строенію и отчасти по физическимъ свойствамъ. По составу каждое изъ нихъ представляетъ соединеніе одного атома водорода съ однимъ атомомъ галоида: HCl, HBr, HI, HFl; по химическому характеру эти соединенія представляютъ собой кислоты, способныя давать съ металлами и основаніями соли, извѣстныя подъ общимъ названіемъ: галоидныхъ металловъ.

Хлороводородъ

Прямое соединеніе хлора съ водородомъ происходитъ при возвышенной температурѣ, а также при дѣйствіи прямыхъ солнечныхъ лучей; въ абсолютной чистотѣ получаютъ и при обыкновенной температурѣ сос-

дения не происходит. Если зажженную струю водорода внести в атмосферу хлора, то горение продолжается; при этом результатом горения является хлороводород. Точно такое соединение происходит, если смешать хлор и водород в равных объемах и вынести смесь на солнечный свет, или зажечь; при этом происходит взрыв, как при зажигании гремучего газа. В лабораторной практике хлороводород получают обыкновенно действием разбавленной серной кислоты на хлористые металлы: серная кислота вытесняет тогда хлороводород, а сама становится на его место:

1, $H_2SO_4 + NaCl = NaSHO_4 + HCl$

кислый сернокислый натрий

Впрочем в такого вида реакция происходит только при слабом нагревании, при сильном же она идет несколько иначе:

2, $NaCl + SHNaO_4 = Na_2SO_4 + HCl$

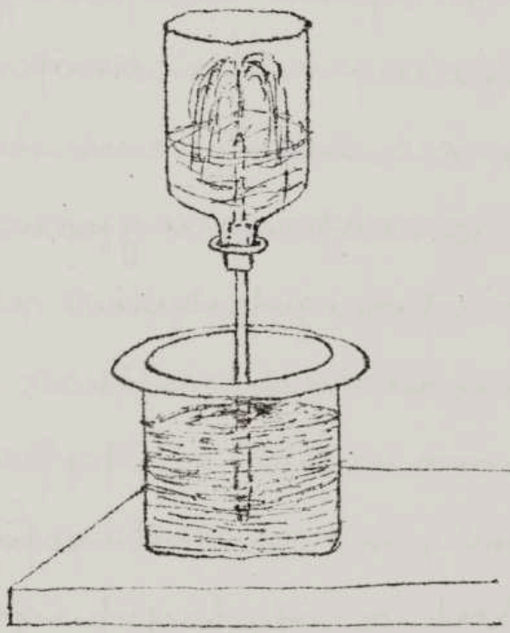
3, $H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$

Выделяющийся хлороводород собирают также как и хлор в пустые цилиндры, вытеснением воздуха.

Свойства. Хлороводород есть бесцветный газ, острого запаха, дымящийся на влажном воздухе; причиной этому является сродство хлороводорода к воде; он притягивает влагу из воздуха, которая сгу-

щается в капельножидкое состояние.

Хлороводород под давлением сорока атмосфер существует в бесцветную жидкость удельного веса 1,27, которая застывает при -90°; удельный вес газообразного хлороводорода = 18,25 (H=1) или 1,26 (воздух=1). Хлороводород легко растворяется в воде: один объем ее растворяет при обыкновенной температуре до 450 об. газа. Легкая растворимость хлороводорода в воде видна из следующего опыта. Наполнение колбу А хлороводородом и плотно закупоривают ее пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубочка, суженная с внешнего конца. Если установить эту колбу, как показано на чертеже, и опустить суженный конец трубки под воду, то вода быстро поднимается по трубке и бьет фонтаном, потому что в колбе образуется пустое пространство вследствие растворения хлороводорода. Если вместо воды будет взят слабый раствор синего лакмуса, то внутри колбы он будет уже окрашен в красный цвет. Это показывает, что раствор хлороводорода в воде



обладает кислотными свойствами, что подтверждается также и кислым вкусом этого раствора и способностью его разлагать углекислые соли, с выделением углекислоты. Таким образом раствор хлористого водорода представляет кислоту; она называется на практике: соляной кислотой. Кислота эта довольно энергична, способна вытеснять все кислоты (за исключением серной и фосфорной) из их солей, а сама становится на их место. Впрочем кислотными свойствами обладает и сухой хлористый водород, но в значительно меньшей степени. Некоторые признаки указывают, что соляная кислота есть не просто водный раствор хлористого водорода, а скорее гидрат его.

Так, если насыщать воду хлористым водородом при обыкновенной температуре, то получается соляная кислота, которая будет содержать около 42% хлористого водорода; если же нагревать эту жидкость, то хлористый водород будет частью выделяться, но весь хлористый водород нагреванием выделить нельзя. Когда его станет 20%, то точка кипения получившейся жидкости есть 110°-111°, тогда как отдельно вода кипит при 100°, а хлористый водород есть газ даже и при обыкновенной температуре.

Это указывает на то, что при растворении обра-

удается уже определенное химическое соединение, особый гидрат. Это свойство соляной кислоты очень важно, так как, пользуясь им, можно получать соляную кислоту с 20% HCl из водной соляной кислоты произвольной крепости.

Если взятая кислота будет содержать хлористого водорода менее 20%, то сначала будет испаряться преимущественно вода с небольшими лишь содержаниями хлористого водорода. Температура кипения при этом ниже 110°-111° и по мере продолжения опыта приближается к этой температуре; перегоняющаяся кислота будет более и более богата хлористым водородом, когда же температура достигнет 110°-111°, то в перегон будет являться кислота уже определенного состава с 20% HCl.

Если этот гидрат подвергнуть охлаждению ниже нуля градусов, то он разлагается, выделяя кристаллы уже другого состава именно: $HCl.2H_2O$

Бромоводород (HBr)

Сродство брома к водороду уже слабее, чем сродство хлора; для того, чтобы произошло прямое соединение брома с водородом нужно нагревание до 200°, тогда образуется бромоводород:

$$H_2 + Br_2 = 2HBr.$$

Косвенным путем бромоводород, подобно хлороводороду можно получить действием кислот на бромистые металлы, но при этом нельзя употреблять серную кислоту, так как она, вытесняя бромоводород из его солей, реагирует с ним самим, поэтому употребляют обыкновенно фосфорную кислоту.

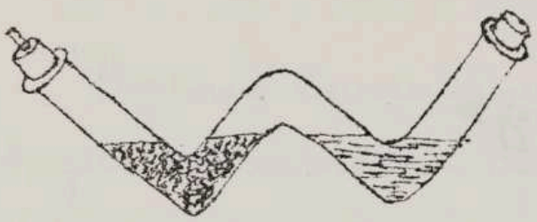
Более удобен способ получения бромоводорода действием воды на соединения брома с фосфором – бромистый фосфор.

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

На практике обыкновенно не берут готового PBr_3, а прямо действуют бромом на фосфор в присутствии воды, при этом, в виду бурности реакций употребляют особые приемы: или, во первых, в колбу бросают несколько кусочков красного фосфора, отмеченного определенной энергией, и обливают его водой; затем, помощью воронки с краном приливают по каплям жидкий бром, образующегося при соприкосновении Br с P — PBr_3.

Во вторых, в одном конце прямой стеклянной трубки помещают куски обыкновенного (желтого) фосфора и битое стекло и обливают водой. В другое колено наливают немного жидкого брома, который

подогревается. Образующиеся пары брома попадают в другое колено, где при встрече с фосфором они образуют PBr_3, который здесь же разлагается водой с выделением бромоводорода, последний собирают над ртутью. Битое стекло служит для увеличения поверхности соприкосновения.



Свойства. Бромоводород есть бесцветный газ, дымящийся на воздухе. Он сгущается под сильным давлением в жидкость, способную затвердевать при сильном охлаждении. Удельный вес газа = 40,5 (H=1) или 2,78 (воздух = 1).

Он легко растворяется в воде, и образует бромоводородную кислоту. Насыщенный раствор имеет удельный вес 1,78 и содержит 82% HBr. При 125° перегоняется раствор, содержащий 46% HBr с удельным весом 1,48. и представляющий гидрат бромоводорода. Бромоводородная кислота с металлами и основаниями способна давать соли — бромистые металлы. Она менее постоянна, чем соляная: разложение ее начинается уже при 800°C.

Хлор вытесняет из нее, как из бромистых металлов, бром:

$$HBr + Cl = HCl + Br \text{ и}$$

$$NaBr + Cl = NaCl + Br.$$

Иодоводород (HJ)

Сродство иода к водороду настолько слабо, что прямое соединение этих элементов, и то только частное, происходит при содействии губчатой платины или при сильном нагревании.

Косвенным путем иодоводород получается аналогично бромоводороду: разложением иодистого фосфора водою:

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

Другой способ получения иодоводорода состоит в действии сероводорода H_2S на иод, разлитый в воде:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Для существования этой реакции необходимо присутствие воды, так как при ее отсутствии этой реакции не происходит, а может идти даже обратная реакция, т.е. сера будет разлагать иодоводород:

$$2HJ + S = H_2S + J_2$$

Поэтому нужно выразить в уравнении предыдущей реакции необходимость присутствия значительного количества воды; это обозначается помещением в объяснен

уравнения знака aq (отъ слова aqua – вода) и уравнение будетъ:

$$H_2S + J_2 + aq = 2HJ + S + aq.$$

Реакція выполнимъ образомъ обозначается тѣмъ, что водный растворъ іода бураго цвѣта при пропусканіи H_2S обезцвѣчивается вслѣдствіе безцвѣтности образовывающагося HJ и мутнѣетъ вслѣдствіе выдѣленія мелкихъ частицъ серы.

Если отцу обезцвѣченную жидкость нагрѣть, то она опять побуреетъ вслѣдствіе растворенія іода, всего того въ избыткѣ; тогда опять можно дѣйствовать сѣроводородомъ. Этимъ способомъ можно получить довольно крѣпкій растворъ іодоводорода, такъ какъ іодъ легко растворяется въ водѣ въ присутствіи HJ.

Свойства. Іодоводородъ есть безцвѣтный газъ, дымящійся на воздухѣ. Онъ легко сжимается въ жидкость (подъ дѣйствіемъ 4хъ атмосферъ при 0°), которая застываетъ при –55°. Въ водѣ іодоводородъ легко растворяется и образуетъ съ водой родъ гидрата, который кипитъ при +127° и содержитъ 57% HJ.

Іодоводородъ представляетъ собою весьма непрочное соединеніе съ кислотными свойствами; онъ разлагается подъ вліяніемъ многихъ веществъ, обладаю-

имеет значительным сродством к одной из его составных частей; так напр. кислород и богатые кислородные соединения (окислители) отнимают у него водород:

$$2HJ + O = H_2O + J_2$$

поэтому он служит восстановляющим (т. е. отнимающим кислород) средством. Он также употребляется в органической химии как *обезвреживающее* средство. С другой стороны его, как кислоту, разлагают многие металлы, например серебро и ртуть уже при обыкновенной температуре (поэтому его нельзя собирать над ртутью), выделяя водород и образуя иодистые металлы:

$$2HJ + Hg = HgJ_2 + H_2.$$

Из этих соединений, а также из иодоводорода, иод вытесняется хлором и бромом, напр.

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$$

также

$$2HJ + Br_2 = 2HBr + J_2$$

Фтороводород (HFl)

Фтороводород, подобно иодоводороду, получается разложением фтористых металлов. Обыкновенно

действуют серной кислотой на фтористый кальций (плавиковый шпат) при нагревании:

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

Операцию производят в свинцовой или платиновой реторте, снабженной таким же приемником, потому что прочие металлы, а также стекло, разлагаются фтористоводородом. В приемник наливают воды, так что в результате получают водный раствор фтористоводорода, лучше сохраняющийся.

Фтористоводород не действует на некоторые органические тела, как-то смола, воск, каучук; поэтому его обыкновенно сохраняют в каучуковых сосудах.

Свойства. Фтористоводород при обыкновенных условиях есть бесцветный дымящийся на воздухе газ, легко сгущающийся в жидкость с удельным весом 0,98, которая кипит при 19°. Он легко растворяется в воде; этот раствор обладает кислотными свойствами и называется плавиковой кислотой.

Плавиковая кислота и пары ея очень ядовиты и причиняют на коже опасныя раны.

Плавиковая кислота растворяет все металлы за исключением золота, свинца и платины, образуя фтористые металлы. Она разлагает также стекло

извлекая из него главную составную часть: его кремневой ангидрид — SiO_2, реакция такова:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$$

продуктами реакции получаются вода и фтористый кремний $SiFl_4$ (тело газообразное); они могут быть легко удалены с места реакции и потому на стекле, в том месте куда прикасалась плавиковая кислота, получается впадина с матовою поверхностью. Этим пользуются для гравирования на стекле: его покрывают слоем воска и выцарапывают каким нибудь острием желаемый рисунок или надпись и подвергают затем стекло действию паров или просто сгущенной плавиковой кислоты. В тех местах, где стекло не было защищено воском, будут вытравлены. Подобным образом наносят деления на термометрах, барометрах и пр.

Кислородныя соединения галоидовъ.

Всѣ элементы галоидной группы, за исключеніемъ фтора, способны давать кислородныя соединенія, между которыми замѣчается такая же аналогія,

как и между галоидоводородными соединениями: окислы различных галоидов составлены по одному типу, получаются при почти тождественных условиях и обладают сходными свойствами. Все эти соединения могут быть получены непосредственным соединением с кислородом; они вообще очень непрочны, легко разрушаются, отдавая свой кислород, и потому служат сильными окислителями. Из этих соединений самыми прочными являются соединения иода; соединения брома гораздо менее прочны, а соединения хлора самые непрочные, поэтому иод вытесняет хлор и бром из окислов, а бром вытесняет хлор. Мы будем рассматривать только кислородные соединения хлора, как самые характерные для галоидокислородных соединений и чаще всего встречающиеся в лабораторной и технической практике.

Кислородные соединения хлора.

Хлор образует с кислородом пять соединений; три из них могут быть получены, как таковые, это Cl_2O – окись хлора, Cl_2O_3 – хлористый ангидрид и Cl_2O_4 – хлорноватая окись; другие же два известны только в виде их гидратов, которые суть $HClO_3$ –

хлорноватая кислота и $HClO_4$ – хлорная кислота.

Два первые окисла хлора, окись хлора Cl_2O и хлористый ангидрид Cl_2O_3 способны, соединяясь с водой, давать кислоты: $Cl_2O + H_2O = 2HClO$ – хлорноватистая и $Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2$ – хлористая кислота. Хлорноватая-же окись Cl_2O_4 не имеет соответствующего гидрата.

Скажем здесь несколько слов о способе обозначения названий кислот, если их имеется несколько одних и тех же элементов.

Названия кислот обозначаются тогда их названия самого элемента с прибавкой одного из следующих окончаний: 1, ный; 2, оватый, 3, истый, 4, оватистый. При этом первое окончание придается названию кислоты самой богатой кислородом, второе – следующей за ней и т.д.; напр. $HClO_4$ – хлорная кислота, $HClO_3$ – хлорноватая, $HClO_2$ – хлористая и $HClO$ – хлорноватистая; если элемент образует три кислоты, то они принимают названия с окончаниями 1, 3 и 4, сообразуясь с относительным содержанием в них кислорода. Напр. H_3PO_4 – фосфорная кислота, H_3PO_3 – фосфористая и H_3PO_2 – фосфорноватистая кислота; если только две кислоты, то окончания даются 1 и 3, например H_2SO_4 – серная кислота и H_2SO_3 – сернистая. Это также составляется названия и ангидридов их,

т.е. тех окислов, которые с водой дают кислоты и формулы которых получаются, вычитанием из формулы соответствующих кислот через отнятие частицы воды, напр. хлорная кислота $HClO_4$, а ее ангидрид будет

$$2HClO_4 - H_2O = Cl_2O_7$$

и будет называться хлорным ангидридом или ангидридом хлорной кислоты. Названия всех солей составляются из названий кислот и металлов, образующих их, так $KClO_4$ называется хлорнокислым калием, или, что все равно, хлорнокалиевой солью.

Хлорноватая кислота ($HClO_3$)

Хлорноватая кислота есть самое важное в практическом отношении кислородное соединение хлора и это значение принадлежит не самой хлорноватой кислоте, а ее калийной соли — хлорноватокислому калию $ClKO_3$ иначе соединению, называемому бертолетовой солью, которая имеет разнообразное применение. Хлорноватая кислота получается обыкновенно в виде бертолетовой соли. Для этого пропускают газообразный хлор через крепкий раствор едкого кали, KHO, нагретый до кипения.

Реакция идет по следующему уравнению:

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

Эту реакцию можно себе представить таким образом, что сначала соединяется хлор и калий, тогда образуется шесть частиц хлористого калия и двенадцать свободными шесть водных остатков, эти последние соединяются между собою, образуя три частицы воды:

$$6(HO) = 3H_2O + 3O,$$

остающиеся-же три атома кислорода присоединяются к одной из образовавшихся уже частиц хлористого калия и образуют частицу хлорноватокалиевой соли:

$$KCl + O_3 = KClO_3.$$

Образующуюся при этой реакции бертолетовую соль отделяют от хлористого калия кристаллизацией, которая основана на неодинаковой растворимости в воде хлористого калия и хлорноватокислого калия.

Так как хлористый калий растворяется в воде очень легко, а хлорновато-кислый гораздо труднее, то при испарении полученной жидкости, которая представляет собой водный раствор + хлористого калия и хлорноватокислого калия, сначала будет выкристаллизовываться чистая бертолетовая соль, а потом уже смесь хлористого калия и бертолетовой

соли. Первая порция выкристаллизовавшейся соли собирается отдельно и таким образом получают некоторое количество чистой бертолетовой соли; аналогично за этой порцией перекристаллизовывают вновь, поступая как и с предыдущими и получают еще некоторое количество чистой бертолетовой соли и т.д. Повторяя подобную операцию несколько раз, можно извлечь всю бертолетовую соль, образовавшуюся при реакции. Сказанное составляет основной принцип кристаллизации.

Мы остановимся несколько подробнее на рассмотрении этого процесса в виду его важности.

Поставим себе вопрос, до каких пор будет происходить выделение чистой соли из смеси растворов или иначе, когда следует удалить выкристаллизовавшуюся соль, чтобы не допустить к ней примеси последующих, уже не чистых порций? Рассмотрим для примера предыдущую реакцию получения бертолетовой соли. По окончании опыта мы имеем раствор двух солей $KClO_3$ и KCl в воде.

Вычислим количество воды, необходимое для растворения этих солей. Нам известно из опыта, что одна весовая часть бертолетовой соли при определен-

ной температуре требует для своего растворения 16 весовых частей воды, а одна часть хлористого калия — три части. Въ нашемъ растворѣ мы имѣемъ приблизительно 370 частей хлористаго калія (потому что при операціи получилось 5 частицъ хлористаго калія, а частичный вѣсъ хлористаго калія есть 74,5, слѣдовательно всего имѣемъ 74,5 × 5 = 372,5 частей) и 122,5 частей бертолетовой соли и отношеніе солей въ растворѣ приблизительно 1:3.

Представимъ себѣ далѣе такой конкретный случай, что у насъ получится 1 фунтъ бертолетовой соли и три фунта хлористаго калія, тогда для растворенія бертолетовой соли потребуется 16 фунтовъ воды, а для растворенія хлористаго калія 9 фунтовъ; но намъ извѣстно, что соли относятся одинаково какъ къ растворамъ, такъ и къ чистой водѣ, т.е. растворимость соли не измѣняется, будетъ ли происходить раствореніе въ чистой водѣ или въ растворѣ и если наблюдается при этомъ иногда измѣненіе растворимости, то оно все-таки такъ мало, что вышеуказанное можетъ быть принято за общее правило. Такимъ образомъ мы видимъ, что для растворенія вмѣстѣ 4 фунтовъ солей нужно имѣть 16 фунтовъ воды.

Если теперь мы испарили 1 фунтъ воды, то оче-

видно у нас выкристаллизуется $\frac{1}{10}$ часть чистой бертолетовой соли и так будет продолжаться до тех пор, пока в растворе не останется 9 ер. H_2O, после чего будет уже кристаллизоваться смесь бертолетовой соли и хлористого калия.

Дальнейшее разделение солей можно произвести, перекристаллизовывая смесь, или пользуясь неодинаковой растворимостью солей при различных температурах.

Из бертолетовой соли можно получить свободную хлорноватую кислоту; но здесь нельзя употреблять обыкновенный для подобных случаев метод, т. е. действовать при нагревании более сильной кислотой (напр. серной), которая вытеснила хлорноватую из ее соли, потому что хлорноватая кислота непрочна, она разлагается уже при +40°; поэтому здесь употребляют другой прием: действуют на бертолетовую соль такой кислотой, которая, соединяясь с калием бертолетовой соли, давала бы нерастворимое соединение; тогда, профильтровав, мы получили бы свободную хлорноватую кислоту. Таких кислот вообще очень немного; к ним относится, между прочим, кремнефтористоводородная кислота H_2SiFl_6.

Если прилить этой кислоты, то произойдет такая реакция:

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

Образовавшийся кремнефтористый калий представляет собою нерастворимый студенистый осадок, трудно заметный для глаза; от этого трудно уловить момент, когда весь калий будет насыщен H_2SiFl_6.

Поэтому поступают так, прилив избыток H_2SiFl_6, чтобы быть уверенным, что весь калий осел и затем действуют раствором гидрата окиси бария: $Ba(HO)_2$.

Это последнее вещество насыщает весь избыток H_2SiFl_6, образуя нерастворимый $BaSiFl_6$ и потом реагирует с бывшей там свободной $HClO_3$, образуя $Ba(ClO_3)_2$.

Если мы профильтруем полученную жидкость, то в остатке у нас будет находиться K_2SiFl_6 и $BaSiFl_6$, а в фильтрате (прозрачная жидкость) — $Ba(ClO_3)_2$ и избыток $Ba(HO)_2$. Но барий легко и совершенно осаждается серной кислотой, которая дает с ним нерастворимую сернобариевую соль. Отфильтровав последний раз получим чистый раствор хлорноватой кислоты из которой можно удалить избыток воды, испаряя ее под колоколом воздушного

насоса в присутствии крепкой серной кислоты; нагревание нельзя употреблять в виду непрочности $HClO_3$.

Обезвоженная хлорноватая кислота представляет собою густую маслянистую жидкость желтоватого цвета. Она весьма непрочна, разлагается уже при 40°, выделяя часть кислорода; поэтому она представляет собою сильный окислитель. Она реагирует с соляной кислотой, образуя хлор, воду и (иногда) хлорноватую окись:

$$2HCl + 2HClO_3 = 2H_2O + Cl_2O_4 + Cl_2$$

Такою же непрочностью отличаются и соли хлорноватой кислоты, на чем в большинстве случаев основано употребление их в практике. Так, бертолетовая соль служит для добывания кислорода. Если она будет приведена в соприкосновение с легко окисляющимися веществами, то она окисляя, сжигает их; если окисление это происходит быстро, то реакция сопровождается взрывом; так, смесь бертолетовой соли с серой или сахаром взрывает при трении или ударе.

На окислительной способности бертолетовой соли основано употребление ея в приготовлении бенгальских огней, а также в медицине при дифтерите.

Хлорная кислота ($HClO_4$)

Хлорная кислота есть самая распространенная из кислородных соединений хлора. Образуется при разложении хлорноватой кислоты от нагревания:

$$4HClO_3 = 2HClO_4 + H_2O + Cl_2 + O_3$$

Точно также соли ее образуются при разложении солей хлорноватой кислоты. Так, при осторожном нагревании бертолетовой соли, происходит такая реакция:

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

т.е. образуется хлористый калий и хлорнокислый калий и выделяется кислород. При этом, если осторожно идет нагревание, т. е. температура не поднимается выше точки плавления бертолетовой соли и не происходит перегревания, то тогда больше образуется хлорнокислого калия и меньше выделяется кислорода. При идеальном нагревании реакция шла бы так:

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

Этим путем и получают хлорно кислый калий. Бертолетовую соль осторожно плавят; через некоторое время эта масса начинает постепенно

цветать вследствіи трудноплавкости образующаяся $KClO_4$ (при такой температурѣ она находится еще въ твердомъ состояніи) Когда дѣйствіе произойдетъ вполнѣ, то реакцію считаютъ законченой Хлорнокислый калій отдѣляютъ отъ хлористаго калія, подобно бертолетовой соли, кристаллизуясь, такъ какъ $KClO_4$ еще труднѣе растворима въ водѣ, чѣмъ $KClO_3$. Изъ $KClO_4$ можно прямо дѣйствіемъ сѣрной кислоты получить хлорную кислоту такъ какъ она болѣе прочна, чѣмъ хлорноватая и можетъ быть перегнана.

Безводная хлорная кислота есть ангидридная подвижная жидкость, дымящаяся на воздухѣ; кипитъ при 110°. Она представляетъ собой сильный окислитель; въ прикосновеніи съ бумагой, углемъ и другими органическими веществами она взрываетъ. Особыхъ примѣненій въ технікѣ не имѣетъ, въ лабораторіяхъ же употребляется для аналитическихъ изслѣдованій при осажденіи солей калія.

Хлорноватистая кислота (HClO)

Хлорноватистую кислоту не удалось получить въ чистомъ видѣ, вслѣдствіе ея непрочности. Соли ея

получается, если пропускать газообразный хлор через растворы оснований на холоду. Напр.

$$2KHO + Cl_2 = KCl + H_2O + KClO,$$

при нагревании же они переходят в соли хлорноватой кислоты:

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl.$$

Соли хлорноватистой кислоты весьма непрочны; они разлагаются с выделением хлора и кислорода они действуют кислоты, даже такие слабые, как угольная; разлагающее действие кислот состоит в том, что они вытесняют хлорноватистую кислоту из ее солей, а эта кислота настолько не прочна, что тотчас же разлагается на воду, хлор и кислород:

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

Поэтому соли ее употребляются для дезинфекции и беления тканей и бумажной массы, так как, как известно, что и кислород в состоянии выделения и хлор действуют сильно окислительным и белящим образом; совместно же они действуют еще энергичнее. На практике для этой цели употребляют обыкновенно хлорноватистокальциевую соль $Ca(ClO)_2$; ее получают пропусканием хлора через гашеную известь, представляющую в химической точки

гидрат окиси кальція $Ca(HO)_2$; реакція будетъ такая:

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

Получившаяся масса будетъ содержать хлорноватисто кислый кальцій, хлористый кальцій и избытокъ извести; въ этомъ видѣ она употребляется на писчебумажныхъ фабрикахъ и носитъ названіе бѣлильной извести. Для этой же цѣли употребляется иногда растворъ хлорноватисто кислаго калія или натрія подъ названіемъ — эвавелевой воды $KClO$

Окись хлора
(Cl_2O)

Окись хлора или ангидридъ хлорноватистой кислоты получается, если струю хлора пропускаютъ черезъ трубку, наполненную сухой окисью ртути; тогда ртуть, имѣя большое сродство къ хлору, соединяется съ нимъ, а освободившійся кислородъ присоединяется къ другой части хлора:

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

Окись хлора есть газъ темнаго оранжево-краснаго цвѣта, съ запахомъ хлора, легко сгущается въ крас-

набурую жидкость, кипящую при +20°. Окись хлора весьма непостоянна, разлагается со взрывом на хлор и кислород даже при обыкновенной температуре, поэтому она действует сильно окисляющим беляющим образом. В воде окись хлора довольно легко растворяется, образуя гидрат хлорноватистую кислоту:

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO.$$

Хлористый ангидрид (Cl_2O_3)

Хлористый ангидрид образуется при действии разведенной азотной кислоты (NHO_3) на бертолетовую соль ($KClO_3$) в присутствии тела, способного поглощать часть кислорода, например, мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) или крахмала.

Реакция эта состоит в том, что сначала от действия азотной кислота на бертолетовую соль образуется хлорноватая кислота:

$$NHO_3 + KClO_3 = KNO_3 + HClO_3,$$

которая, при действии мышьяковистого ангидрида, отдает ему часть кислорода, а остаток распадается на хлористый ангидрид и воду

$$2HClO_3 - O_3 = Cl_2O_3 + H_2O.$$

Хлористый ангидрид есть зеленовато желтый газ, способный при -20° сгущаться в жидкость красно-бурого цвета, которая кипит при 0° и при нагревании или ударе разлагается со взрывом; точно также взрывает и газообразный хлористый ангидрид при нагревании выше +50°. Хлористый ангидрид растворяется в воде; этот раствор реагирует с едкими щелочами, образуя хлористокислые соли; поэтому допускают существование гидрата хлористого ангидрида - хлористой кислоты $HClO_2$, соответствующей хлористым солям; но если эта кислота и существует действительно, то она весьма непрочна и находится при обыкновенной температуре в состоянии почти полной диссоциации.

Хлорноватая окись (Cl_2O_4)

Хлорноватая окись получается при действии кислот на бертолетовую соль:

$$H_2SO_4 + 2KClO_3 = K_2SO_4 + H_2O + O + Cl_2O_4$$

Она представляет собою темно-желтый газ, сгущающийся при -20° в красно-бурую жидкость, которая, как газообразная Cl_2O_4 весьма непрочна, легко

взрывает при нагревании и иногда даже при действии только солнечного света, — представляет поэтому сильный окислитель.

Группа кислорода

К этой группе относятся четыре элемента: кислород (O = 16), сера (S = 32), селен (Se = 79,5) и теллур (Te = 125).

Свойства элементов этой группы, как и в группе галоидов, находятся в зависимости от их атомных весов. С увеличением атомного веса происходит как бы сгущение вещества, летучесть уменьшается, а удельный вес (в твердом состоянии) температуры плавления и кипения возрастают, что видно из следующей таблицы.

	O	S	Se	Te
Атомный вес	16	32	79,5	125
Удельный вес	"	1,96 и 2,07	4,2 и 4,8	6,2
Температура плавления	"	+114,5	+217	+500
Температура кипения	181°	+450	+700	Выделение паров при 1390°

Въ вышнемъ видѣ замѣчается нѣкоторая постепенность; кислородъ есть при обыкновенной температурѣ газъ, сѣра — твердое тѣло, теллуръ же имѣетъ въ слабой степени всѣ металлическія свойства металловъ. Величина химическаго сродства каждаго изъ этихъ элементовъ также находится въ связи съ его атомнымъ вѣсомъ, именно, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса уменьшается химическая энергія элемента. Такъ, кислородъ представляетъ собою самый энергичный элементъ этой группы и потому вытѣсняетъ сѣру, селенъ и теллуръ изъ ихъ соединеній; теллуръ — наименѣе энергичный элементъ и сѣра и селенъ занимаютъ среднія мѣста.

Кислородъ нами былъ уже изученъ, теперь начнемъ разсмотрѣніе остальныхъ элементовъ.

Сѣра
(S = 32)

Сѣра значительно распространена въ природѣ, какъ въ свободномъ состояніи (самородная сѣра, встрѣчающаяся въ вулканическихъ мѣстностяхъ), такъ и въ видѣ соединеній съ другими тѣлами. Послѣднія по своему составу представляютъ преимущественно или соединенія сѣры съ металлами—

сернистые металлы (они называются в минералогии колчеданами, блесками и обманками, напр. железный колчедан FeS_2, свинцовый блеск — PbS, цинковая обманка ZnS) — или же соли серной кислоты (например — целестин $SrSO_4$ или, аллебастр $CaSO_4$; последние два минерала образуют в некоторых местностях целые горы); они также находятся растворенными в морской воде и в некоторых минеральных источниках). Сера содержится также всегда в белковых телах (органических тела животного происхождения). Сера была известна в самые древние времена и употреблялась тогда для окуривания и как лекарство. Относительно ее природа в людях долгое время самые туманные понятия, пока Лавуазье, на основании своих исследований, не признал ее за элемент.

Добывание серы

На практике добывают серу в огромном количестве как самородной серы в тех местностях, где она часто встречается — в Сицилии, Испании и т.д. Хотя самородная сера представляет собою свободную, химически несвязанную серу, но она механически смешана с другими горными породами. Ее извлекают оттуда выпариванием, так как она ки-

нить при сравнительно низкой температуре (+45°). Для этого сваливают самопрессную сыру в большие кучи, обкладывают дерном, оставляя несколько отверстий и задымляют ее снизу. Часть сыры при этом сгорает, но действием теплоты, развивающейся от этого, расплавляется вся остальная сыра и стекает в устроенную для этого яму, где и застывает. Эта сыра называется в продаже каменного, она еще не совсем чиста, — она содержит землистые примеси для очищения ее переплавляют на заводах в чугунных ретортах; пары сыры сгущаются в жидкость, которую отливают в формы. Переплавленная сыра, отлитая в палочки, называется черенкового. Если охлаждение сырых паров было произведено быстро, чего достигают, впуская пары в камеру, через которую проходит поток холодного воздуха, то сыра сгущается в виде мелкого порошка и называется сырой цветной.

Свойства. Обыкновенная сыра представляет собою твердое зернистое тело желтого цвета (который исчезает при очень низких температурах, при -50°). Сыра не имеет ни вкуса, ни запаха, дурно проводит теплоту и электричество; при трении она электризуется отрицательно, приобретая характерный запах. В воде

она совсем нерастворима, но хорошо растворима в сероуглероде, CS_2, и в хлористой сере S_2Cl_2.

При медленном испарении этих растворов, сера кристаллизуется в прозрачные восковидные ромбические октаэдры (все три оси перпендикулярны между собой), в кото́рые встречается и самородная сера; при нагревании до 114,5° сера плавится и образует при 120° желтоватую подвижную жидкость, которая, при дальнейшем нагревании, бурнеет и густеет, а при 230° становится столь вязкой, что не выливается. Около 300° она снова делается жидкой и закипает при 450°, превращаясь в оранжево-красные пары.

Сера принадлежит, как и кислород, к числу элементов, являющихся в нескольких аллотропических видоизменениях. При дальнейшем изучении химии нам не раз придется встретиться с такими телами, которые, будучи одинакового состава, обладают различными физическими и химическими свойствами. Если эти тела сложные, то они называются изомерными, а самые явления изомерией; если же простые, то они называются аллотропическими. Явление это можно объяснить для простых тел различным количеством атомов в молекуле, а для сложных, различной группировкой их. Именно, она кро-

лись своего обыкновенного состояния — ромбической серы, которую мы только что описали, может еще являться при некоторых условиях в другом видоизменении, к описанию свойств и условий образования которой мы сейчас и приступим.

Если медленно охлаждать расплавленную серу, нагретую до точки кипения, то она при +112° начнет затвердевать сперва на поверхности, а потом по всей массе. Но если не дать затвердеть всей массе и пробить корку, на поверхности лишь только она образуется и вылить жидкую серу, то на стенках сосуда будут заметны длинные прозрачные *призматические иглы*, относящиеся к моноклинической системе кристаллов (две оси перпендикулярны между собой, а третья наклонна) желтого цвета. Это видоизменение серы называется призматической серой; удельный вес ее несколько меньше, чем у ромбической, он равен 1,96; плавится она только при 120° и растворяется хорошо в сероуглероде и ромбической сере. Видоизменение это непостоянно: прозрачные призмы при обыкновенной температуре скоро мутнеют и превращаются в мелкий агрегат ромбических кристаллов обыкновенной серы, сохраняя

одинако внешнюю форму призмы. Если превращение это происходит быстро, напр. при нагревании, то оно сопровождается заметным выделением тепла, способным поднять температуру массы на 12°. Наконец, если расплавленную серу, нагретую выше 250° лить тонкою струею в холодную воду, то получится просвечивающаяся масса красно бурого цвета, с виду похожая на пучек тонких ниток; эта масса очень мягка, мнется между пальцами и растягивается, подобно резиновой; она называется эластической серой или также аморфного серой, так как она представляет собою деформированную некристаллическую массу. Это видоизменение серы в сероуглероде растворяется только отчасти. Современем оно желтеет, делается хрупким, непрозрачным — словом, превращается в ромбическую серу; если нагреть аморфную серу до 95°, то превращение происходит моментально, причем выделяется значительное количество тепла, так что температура поднимается до 112° и часть серы, далее, расплавляется.

Таким образом сера является в трех видоизменениях: в виде ромбической серы, призматической и аморфной. Из этих видоизменений са-

лым прочим является ромбическая сера и в нее всегда переходят два остальных.

Продажная черенковая сера представляет собой в свежем состоянии призматическую серу, а пересыщ. ромбическую. Серный цвет вероятно представляет смесь двух видоизменений, одного из кристаллических и аморфного, так как он только наполовину растворяется в сероуглероде.

Существование в различных видоизменениях серы можно объяснить, как и при одном, различным соединением атомов в ее молекуле. На это указывает, между прочим, различие плотностей паров серы при различных температурах. При температуре около 500° плотность паров серы была найдена = 96 (H=1); по формуле Жерара молекулярный вес такой серы будет равен 96×2 = 192, а так как атомный вес серы 32, то следовательно частица ее при такой температуре содержит $\frac{192}{32}$ = 6 атом.

Затем, при повышении температуры, плотность паров серы, начиная с 700° постепенно уменьшается и, наконец, при 844°, сделавшись постоянною, равняется 32. Молекулярный вес будет, следовательно тогда = 64 и число атомов в молекуле = 2.

Следовательно, при превращении серы в паро-

обратное состояние сначала получается молекула, состоящая изъ 6 атомовъ, которая при 700° начинаетъ диссоціировать, разлагаясь на нормальныя двухатомныя молекулы; при 844° разложеніе будетъ полное. При охлажденіи-же серныхъ паровъ отъ 844 молекулы серы опять проходятъ черезъ эти стадіи.

Имѣя на глазахъ этотъ фактъ, мы вправѣ будемъ заключить, что такое различіе въ строеніи молекулы серы можетъ имѣть мѣсто и въ жидкомъ состояніи, т.е. и тогда молекулы могутъ существовать съ различнымъ содержаніемъ атомовъ, можетъ быть еще болѣе сложнымъ, чѣмъ въ парообразномъ состояніи. Это предположеніе подтверждается еще тѣмъ что при переходѣ одного видоизмѣненія серы въ другое, замѣчается выдѣленіе теплоты — признакъ, указывающій на существованіе химической реакціи а такъ какъ въ этой реакціи участвуетъ очевидно одна сера, то слѣдовательно при этомъ происходитъ соединеніе молекулъ серы слѣдуя собою, уплотненіе ихъ.

По химическому характеру сера представляетъ тѣло довольно энергичное; она прямо соединяется съ кислородомъ; если ее нагрѣть, то она загорается и горитъ блѣдно-синеватымъ пламе-

нить, образуя сернистый ангидрид SO_2. Кроме того она непосредственно соединяется почти со всеми металлами; реакции эти сопровождаются иногда жаром, например, нагретая смесь серы и железа раскаляется; иногда горит пламенем на поверхности серы и пр.

Сернистые соединения вообще сходны по составу с соответствующими кислородными соединениями, напр. H_2O — вода и H_2S — сероводород; BaO — окись бария и BaS — сернистый барий; CO_2 — углекислый газ и CS_2 — сероуглерод и т. д.

Селен.
(Se = 79,5)

Селен встречается в природе довольно редко и притом в малых количествах. Соединения его с некоторыми металлами сопровождают иногда природные сернистые металлы, так, железный колчедан, FeS_2, почти всегда содержит незначительную примесь селенистого железа, $FeSe_2$. При переработке железного колчедана на серную кислоту получается, как побочный продукт и чистый селен. Для получения серной кислоты, колчеданы обжигаются; развивающиеся при горении газы отводятся в свинцовую камеру, где они реаги-

руют с находящимися там окислами серы и водяными парами. При обжигании колчедана сера сгорает, образуя сернистый ангидрид SO_2, также сгорает и селен, образуя селенистый ангидрид SeO_2. Эти два газа не действуют друг на друга при отсутствии воды; но когда они попадут в свинцовую камеру, 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 раскисляет селенистый ангидрид, превращаясь сам в серную кислоту, свободный же селен оседает на стенках камеры в виде красно-бурого аморфного порошка, который очищают и получают химически чистый селен. Он был открыт именно в таком осадке Берцелиусом в 1817 году.

Селен, подобно сере, образует несколько аллотропических модификаций. Красно-бурый порошок, растворимый в сероуглероде, полученный разложением селенистого ангидрида, называется аморфным селеном. Если его нагреть до 100°, то происходит значительное выделение теплоты, селен чернеет и превращается в кри-

металлическую массу темносерого цвета; в таком виде селен имеет удельный вес = 4,28, проводит теплоту и электричество, нерастворим в сероуглероде и плавится при 217°, а кипит при 700°. По химическому характеру селен есть полный аналог серы. Он также горит на воздухе синеватым пламенем, хотя труднее, чем сера, распространяя сильный запах гнилых и образуя селенистый ангидрид SeO_2.

Вообще селен соединяется с теми же телами, что и сера, но с меньшей энергией; он образует соединения сходные по составу и свойствам с соответствующими соединениями серы.

Теллур
(Te = 126*)

Теллур встречается, хотя весьма редко, в самородном состоянии или в соединении с золотом, серебром и свинцом в Трансильвании и на Алтае.

---

*) Атомный вес теллура по довольно старым исследованиям был определен в 128, но теоретические соображения заставили Менделеева принять его = 126.

Открыт в 1782 г. Мюллером фон-Рейхенштейном.

Свободный теллур может быть получен подобно селену раскислением теллуристого ангидрида TeO_2 сернистым ангидридом.

$$2SO_2 + TeO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Te.$$

Теллур представляет собою черный порошок; если его сплавить, то он получит белый цвет и серебристый блеск. Теллур дурно проводит теплоту и электричество; при 500° он плавится, а при белокалильном жаре кипит и улетучивается. Теллур последний энергичный элемент группы кислорода. На воздухе он горит только при сильном накаливании и образует тогда теллуристый ангидрид TeO_2.

Соединение элементов группы кислорода с водородом.

Все элементы кислородной группы способны образовать с водородом соединения; одно из них мы уже рассматривали – воду H_2O. Остальные водородные соединения H_2S – сернистый водород, H_2Se – селенистый водород и H_2Te – теллуристый водород, – замечательно схожи между собой, но значительно разнятся от воды; все они представляют собой газы

съ непріятнымъ запахомъ и кислотными свойствами. Кромѣ этихъ нормальныхъ соединеній, извѣстно еще соединеніе сѣры съ водородомъ, называемое многосѣрнистымъ водородомъ — H_2S_2, соотвѣтствующее перекиси водорода — H_2O_2.

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т
БИБЛІОТЕКА.
им. Н. Э. Баумана

Сѣрнистый водородъ (H_2S)

Сѣрнистый водородъ, чаще называемый сѣроводородомъ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи въ вулканическихъ газахъ и во многихъ минеральныхъ водахъ. Кромѣ того, онъ всегда находится въ ~~ж~~ экскрементахъ человѣка, такъ какъ образуется отъ гніенія органическихъ, сѣросодержащихъ веществъ, бѣлковъ, фибрина и пр. Точно также онъ образуется и при сухой перегонкѣ органическихъ веществъ; процессъ этотъ по существу сходенъ съ гніеніемъ.

Сѣроводородъ можетъ быть полученъ прямымъ соединеніемъ сѣры съ водородомъ, что достигается пропусканіемъ водорода черезъ расплавленную сѣру, или пропусканіемъ смѣси сѣрныхъ паровъ и водорода черезъ пористыя тѣла; но при этомъ способѣ получаются малыя количества сѣроводорода, кромѣ того и самая операція неудобна. Обыкновенный лабораторный способъ полученія сѣроводорода состоитъ въ дѣйствіи кислотъ на сѣрни-

стые металлы; для этой цели употребляют преимущественно сернистое железо и разведенную серную или соляную кислоту; реакция идет так:

$$H_2SO_4 + FeS = FeSO_4 + H_2S \text{ , или}$$

$$2HCl + FeS = FeCl_2 + H_2S$$

(Соляная кислота имеет то преимущество, что образующаяся соль – хлористое железо, лучше растворяется в воде, чем сернокислое и поэтому представляет меньше опасности засорить отверстие, через которое притекает кислота). Сернистое железо употребляют не природное, т. е. не железный колчедан FeS_2, так как он не разлагается кислотами, а низшую степень FeS, получаемую искусственно сплавлением серы и железа при избытке последнего. Вследствие этого сероводород получается с примесью водорода, так как избыток железа реагирует с кислотой, выделяя водород:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

Но водород этот является таким индифферентным при обыкновенном употреблении сероводорода (в количественном химическом анализе) и поэтому не влияет его реакциям. Если же требуется получить химически чистый сернистый водород, то действуют крепкой соляной кислотой на серни-

стую сурьму Sb_2S_3 — сурьмяной блеск, — точно постоянного состава; реакция идет так:

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

(Самую операцию производят как и при предыдущем способе в снаряде Киппа или в аналогичном приборах). Затем полученный сероводород промывают в воде, чтобы освободить его паров соляной кислоты.

Свойства. Сероводород есть бесцветный газ с запахом тухлых яиц (запах последних зависит именно от того, что в них развивается сероводород).

Плотность сероводорода 17 (H=1) или 1,18 (воздух=1). Он довольно легко (под давлением 14 атмосфер или при охлаждении до 74°) сгущается в бесцветную жидкость, кипящую при −60°; при −85° она застывает в белую кристаллическую массу.

Сероводород несколько растворим в воде (1v воды растворяет от трех до четырех объемов сероводорода.); раствор этот называется *сероводородной водой* и обладает всеми свойствами газа. При вдыхании сероводород действует очень вредно. Зажженный на воздухе сероводород горит синеватым пламенем, образуя сернистый ангидрид

на воздухе:

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

При недостатке кислорода, или же при введении в пламя холодного тела, сгорает только водород, сера же не успевает сгорать и выделяется в свободном состоянии.

Если направить струю сероводорода на тело, богатое кислородом, напр. на перекись свинца, то окисление идет так быстро, что сероводород загорается. Сероводород, взятый в водном растворе, окисляется кислородом воздуха даже при обыкновенной температуре, при этом водород образует воду, а сера выделяется в виде мелкого белого порошка.

Аналогично кислороду действуют и галлоиды, — они связывают водород, а сера выделяется, например

$$H_2S + J = 2HJ + S.$$

С другой стороны, сероводород распадается при действии металлов, способных соединяться с серой. Этим объясняется, почему в экипаж помещениях, особенно вблизи отхожего места, быстро чернеют серебряные вещи, серебро реагирует с сероводородом:

$$H_2S + 2Ag = Ag_2S + H_2;$$

образующееся сернистое серебро, Ag_2S, черного цвета, образует темное пятна на поверхности металла; точно также чернеет свинец, находясь в атмосфере, содержащей сероводород:

$$Pb + H_2S = PbS + H_2.$$

Как видно из двух последних уравнений при реакциях сероводорода с металлами выделяется водород также как и при реакциях кислот с металлами; следовательно, сероводород в данном случае реагирует аналогично кислотам; и так как раствор его, кроме того, показывает слабую кислую реакцию, то его считают за кислоту.

Продукты взаимодействия сероводорода и металлов, так называемые сернистые металлы, как сернистое серебро, т.е. Ag_2S, сернистый свинец, PbS, могут быть получены не только действием сероводорода на свободные металлы, но также действуя ими на соли различных металлов. Напр.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4;$$

из уравнения видно, что здесь происходит реакция двойного обмена и из сильного купороса и

сероводорода образуется сернистая медь, CuS, и водяется свободная серная кислота.

Сернистые металлы имеют важное значение в аналитической химии. Значение это обусловливается тем, что большая часть металлов образуют сернистые соединения, нерастворимые в воде, а это дает возможность отделять ~~они~~ такие металлы от других, сернистые соединения которых растворимы в воде; при этом нерастворимые сернистые металлы ~~все~~ окрашены в различные характерные для них цвета, так что иногда по цвету можно определить какие сернистые металлы находятся в осадке. Нерастворимые в воде сернистые металлы различаются между собой еще по отношению к слабым кислотам (разведенным): некоторые из них, хотя нерастворимы в воде, но растворяются в слабых кислотах, другие же нерастворимы ни в воде, ни в слабых кислотах. Сернистые соединения первой категории не могут быть получены в осадке прямым действием сероводорода на соли соответствующих металлов; так как при этой реакции всегда выделяется свободная кислота, которая снова растворяет их: например:

$$FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4,$$

и затем сейчас же произойдет обратная реакция:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S;$$

поэтому, чтобы осадить пр надо прибавить щелочи, которая осредсоливала-бы образующуюся свободную кислоту (или как обыкновенно практикуется действовать не самим сероводородом, а щелочною солью его, например сернистым аммонием $(NH_4)_2S$, тогда реакция идет так:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$$

(свободной кислоты не образуется).

Покажем теперь на примере, как можно пользуваться свойствами сернистых соединений для отделения металлов друг от друга и для определения пр:

Положим мы имеем в водном растворе смесь солей следующих элементов: цинка, кобальта, меди, олова, мышьяка, марганца и сурьмы.

Сначала подействуем прямо сероводородом, получим осадок, содержащий в себе сернистый мышьяк (желтого цвета), сернистую сурьму (оранжевого цвета) и сернистую медь (черного цвета). Тогда профильтруем эту жидкость; в раство-

ро останутся только соли цинка, калія, эсенуда и марганца; къ этому раствору прибавимъ щелочи и снова начнемъ дѣйствовать сѣроводородомъ, тогда осядутъ сѣрнистой цинкъ (бѣлаго цвѣта), сѣрнистое эсенуда (чернаго) и сѣрнистый марганецъ (телеснаго цвѣта), а въ растворѣ останется только сѣрнисто-кислый калій, такъ какъ онъ растворимъ въ водѣ.

Такимъ образомъ, бывшіе у насъ семь металловъ мы раздѣлили на три группы, изъ которыхъ двѣ содержатъ только по три металла, а третью группу составляетъ одинъ металлическій калій. Дальнѣйшее раздѣленіе первыхъ двухъ группъ металловъ можетъ быть произведено другими реактивами, которые будутъ дѣйствовать, подобно сѣроводороду, т.е. будутъ образовывать съ часть металловъ нерастворимыя соединенія (которыя осядутъ), образуя въ то же время съ остальными металлами соединенія, растворимыя въ водѣ.

Положимъ, что мы незнаемъ какіе металлы сюда находятся въ томъ растворѣ, о которомъ мы только что говорили. Повторивъ предыдущія операціи въ томъ же самомъ порядкѣ, мы получили бы два осадка и одинъ растворъ. Если бы въ первыхъ осадкахъ было по одному металлу, то то

цвету металлов не трудно было бы определить, какіе сернистые металлы или нитъ передъ собой; но такъ какъ ихъ заключается больше, то цвету осадка будетъ составной и самое опредѣленіе по цвету было бы затруднительный; но если мы точно опредѣлимъ цвѣтъ осадка, т. е. узнаемъ, что въ первомъ осадкѣ цвѣта будутъ состоять изъ желтаго, чернаго и оранжеваго, а во второмъ осадкѣ изъ бѣлаго, чернаго и тѣлеснаго, то тѣмъ самымъ и опредѣлимъ, какіе металлы находятся въ немъ, такъ какъ цвѣтъ осѣй тый характеренъ для сернистаго мышьяка, оранжевый — для сернистой сурьмы, бѣлаго — для сернистаго цинка и тѣлеснаго — для сернистаго марганца. Что же касается сернистой мѣди и сернистаго желѣза, то хотя они обѣ и чернаго цвѣта, но условія образованія ихъ различны: если мы получимъ черный осадокъ при дѣйствіи одного сѣроводорода, то это будетъ сернистая мѣдь; если же при дѣйствіи сѣроводорода въ присутствіи щелочи, то это можетъ быть только сернистое желѣзо. Что касается до сернистыхъ металловъ растворимыхъ въ водѣ, то они почти всѣ безцвѣтны и потому для нихъ невозможно дать подобное опредѣленіе.

Селенистый водород H_2Se и Теллуристый водород H_2Te

суть газы с неприятным запахом, по свойствам подобные сероводороду; они также дают с некоторыми металлами нерастворимые соединения, окрашенные в различные цвета.

Многосернистый водород (H_2S_2)

Многосернистый водород получается при действии соляной кислоты на многосернистый кальций. Операцию ведут так: сначала приготовляют многосернистый кальций: берут обыкновенную гашеную известь – $Ca(HO)_2$ и обливают ее водой, нагретою до кипения и вносят туда мелкоразделенную серу или серный цвет, тогда произойдет реакция, продуктом которой является темножелтый густой раствор многосернистого кальция – CaS_2. Затем отфильтровывают этот раствор и вливают его в разбавленную соляную кислоту, тогда образуется многосернистый водород:

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

Последний частью разлагается на сероводород и

серу, а частью отлагается мелкими каплями на стенках и дне сосуда, так как они не смачиваются с водой.

Полученный таким образом многосернистый водород представляет собой желтую маслянистую жидкость, нерастворимую в воде. Он в таком виде не вполне чист, так как он довольно легко растворяет серу, от которой, вследствие его непрочности, его невозможно отделить. Он разлагается даже при обыкновенной температуре, а еще скорее при нагревании. Так как он не был получен в чистом виде, то невозможно было точно установить его формулу. Обыкновенно принимают ее H_2S_2, по аналогии с перекисью водорода – H_2O_2, аналогии, которая проявляется в бѣлильной способности также многосернистаго водорода.

Соединенія серы съ галлоидами.

Сера способна соединяться со всѣми галлоидами. С хлором она образует три соединенія: S_2Cl_2 однохлористая сера, SCl_2 — двухлористая сера и SCl_4 — четыреххло-

ристая сера. Все они могут быть получены прямым действием хлора на серу; причем выделяется большое количество тепла. Из них самые прочные — однохлористая сера.

Однохлористая сера (S_2Cl_2)

Однохлористая сера получается пропусканием тщательно высушенного хлора через расплавленную серу. Она представляет красновато-желтую жидкость с весьма сильным удушающим запахом, которая может быть перегнана. Она сильно дымится на влажном воздухе и разлагается водой на сернистый ангидрид, серу и хлористый водород:

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

Однохлористая сера легко растворяет серу и употребляется для вулканизации каучука.

Двухлористая сера (SCl_2)

Двухлористая сера получается при насыщении однохлористой серы хлором. Она представляет собою красноватую жидкость. В парообразном состоянии двухлористая сера не существует, так как она на-

начинает диссоциировать уже при средней температуре, разлагаясь на односернистую серу и хлор, а точка кипения ее лежит выше 64°. Водою она разлагается подобно односернистой сере:

$$2SCl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + S.$$

Четыреххлористая сера (SCl_4)

Четыреххлористая сера получается пропусканием хлора через двухлористую серу при низких температурах (−30°). Она существует только при температурах ниже нуля, так как уж при −20° она начинает диссоциировать, разлагаясь на двухлористую серу и хлор. Отношение ее к воде не могло быть прослежено, вследствие ненормальных условий ее существования.

С бромом и йодом сера образует подобные же соединения; они только несколько прочнее хлористых. Соединения серы с **фтором** не получены хорошо.

Селен и теллур образуют с галоидами соединения, аналогичные соответствующим соединениям серы. Они также разлагаются водой.

Атомность элементов.

Если будем рассматривать различные соединения элементов преимущественно с точки зрения количества атомов одного элемента, способных присоединяться к одному атому другого, то увидим, что один атом какого нибудь элемента способен присоединить к себе не бесконечное множество другого, а некоторое, вполне определенное количество, которое и будет предельным соединения. Для того, чтобы измерить этот предел нужно установить единицу измерения, которая, в этом случае, будет называться единицею сродства. Примем за эту единицу количество химической энергии, присущее одному атому водорода.

Будем теперь рассматривать различные соединения различных элементов с водородом.

Из групп галлоидов все элементы способны соединяться с водородом, образуя соединения, составленные по типу HCl, т.е. один атом каждого галлоида способен присоединить к себе только один атом водорода, а отсюда следует, что один атом галлоида эквивалентен по химической энергии одному атому водорода и имеет одну единицу сродства.

В группе кислорода каждый элемент способен присоединять к себе на один свой атом – два атома водорода, следовательно один атом этой группы эквивалентен по химической энергии двум атомам водорода.

Есть еще группа азота (N, P, As и Sb), водородные соединения которой составлены по типу NH_3, т.е. каждый атом этой группы эквивалентен трем атомам водорода. Наконец, существует еще группа, группа углерода, объединяющая собой углерод, кремний и олово. Элементы этой группы соединяются с 4 атомами водорода – по типу CH_4 – и следовательно эквивалентны им по химической энергии.

Таким образом мы видим, что различные элементы присоединяют к себе различные, но вполне определенные количества атомов водорода. Вот это-то свойство элементов: *требовать для своего насыщения определенное (в самых тяжёлых) количество атомов водорода и называется атомностью.*

Те элементы, которые насыщаются одним атомом водорода, или иначе сказать, энергия атома которых эквивалент-

на энергии одного атома водорода, называют-ся одноатомными элементами (к ним следовательно принадлежат Cl, Br, J и Fl); которые насыщаются двумя атомами водорода — двухатомными (O, S, Se и Te); тремя — трехатомными (N, P, As, Sb) и четырьмя — четырехатомными (C, Si, Sn).

Не надо упускать из виду, что названия „двухатомный", „трехатомный" отнюдь не указывают на количество атомов в молекуле данного элемента, — названия эти имеют целью только указать, сколькими атомами водорода насыщается атом означаемого элемента, или, другими словами, сколько он имеет единиц сродства. (хотя названия эти еще держатся в химии, но они не совсем удачно выражают мысль, гораздо правильнее и удобнее было бы говорить: „двухэквивалентный, трехэквивалентный элемент и т. п.)

Впрочем нет необходимости для определения атомности какого нибудь элемента, разсматривать его водородные соединения, да это и не всегда возможно, так как многие элементы (почти все

металлы) или образуют съ водородомъ малопрочныя соединенія (какъ напр. палладій, также медь) или въ большинствѣ случаевъ вовсе не соединяются съ нимъ; вполнѣ достаточно разсмотрѣть соединеніе изучаемаго элемента съ другимъ какимъ нибудь элементомъ, атомность котораго уже опредѣлена и затѣмъ выразить найденный результатъ въ установленныхъ единицахъ сродства (по отношенію къ атому водорода). Напримѣръ, металлъ кальцій не способенъ соединяться съ водородомъ, но съ кислородомъ онъ образуетъ прочное соединеніе состава CaO (окись кальція — негашеная известь). Изъ формулы этого соединенія видно, что атомъ кальція эквивалентенъ по химической энергіи атому кислорода, но кислородъ, какъ мы уже опредѣлили, обладаетъ двумя единицами сродства, есть элементъ двухатомный, т.е. если бы кальцій могъ соединяться съ водородомъ то для насыщенія атома его потребовалось бы два атома водорода и получилось бы такое соединеніе — CaH_2.

Для того, чтобы свойство атомности имѣло цѣнность въ нашихъ глазахъ, необходимо, чтобы свойство это распространялось не на одни только водородныя соединенія элементовъ, но и на всѣ другія. Это и существуетъ въ дѣйствительности и под-

тверждается опытным числом фактов. Например существуют соединения галоидов между собою, возьмем одно из них – положим брома с хлором, формула его такая: $BrCl$; из нее видно, что они эквивалентны между собою по химической энергии; но этого и следовало ожидать, так как и бром и хлор, как и вся группа галоидов, эквивалентна каждой водороду и имеют по одной единице сродства. Точно также, если мы желаем определить нормальное соединение кислорода с хлором, то имея в виду, что кислород двухатомный элемент, а хлор одноатомный, мы должны будем выразить состав его такой формулой – Cl_2O; такое соединение мы уже знаем под названием окиси хлора. Также, если мы желаем составить формулу соединения азота, углерода и водорода, то мы должны сообразно с правилом атомности написать его так CNH. Это соединение существует и называется – синильной кислотой.

Если в химических соединениях один элемент замещается другим, то замещение происходит по правилу атомности. Например, в соединении углерода с водородом CH_4 (болотный газ, или метан), можно посредством некоторых операций заместить водород кислородом; в результате получится тело

CH_2O, удовлетворяющее правилу атомности, так как все четыре единицы сродства углерода вполне насыщены кислородом и водородом.

Из только что рассмотренных примеров мы заключаем водород эквивалентным количеством кислорода, т. е. два атома водорода одним атомом кислорода, но можно заместить одним атомом кислорода только один атом водорода, с тем лишь условием, чтобы оставшаяся свободная единица сродства кислорода была насыщена чем нибудь; примером этому может служить соединение CH_3ONa; здесь мы видим, что один атом водорода замещен группой (ONa), которая, поэтому, одноатомна.

Точно также в соединении CNH мы можем заместить водород кислородом, а оставшуюся свободную единицу сродства должна насытить каким нибудь одноатомным элементом; ее можно насытить водородом, тогда получится CNOH (ціановая кислота), или каким нибудь одноатомным металлом, напр. натріем: CNONa (натріевая соль ціановой кислоты).

Фактов, подтверждающих правило атомности, существует много, так что его можно сми-

мать эмпирическим законом, но все-таки нужно ждать исключений из него. Приведем несколько таких исключений. Так например, при соединении фосфора с хлором должно образоваться по правилу атомности такое соединение PCl_3; такое соединение существует в действительности, но существует еще PCl_5, хотя и не такое прочное. Затем, при соединении иода с хлором могут образоваться два соединения ICl и ICl_3. Из них первое удовлетворяет правилу атомности, а второе нет. Еще существует соединение HCl с NH_3 — это вполне насыщенное соединение, немногие свободные средства, но между тем они соединяются между собою и образуют соединение $NH_3HCl = NH_4Cl$ (нашатырь). Для объяснения этих исключений некоторые ученые принимают переменную атомность, т.е. свойство элементов являться в различных соединениях с различною атомностью; они говорят, что атомность не есть абсолютное свойство, присущее элементам самим по себе (подобно атомным весам), но она является, как функция взаимного влияния соединяющихся элементов; но если признать атомность изменчивой, то это значит уничтожить самую существенную черту ея, без которой она является со-

вокруг этого законов эквивалентности и кратных пропорций, выраженного другими словами.

Другое, более общепринятое объяснение состоит в том, что все исключения соединяют в одну группу и называют их молекулярными соединениями в отличие от обыкновенных атомистических соединений, подчиняющихся правилу атомности и молекулярные соединения считают происшедшими от соединения не атомов, а молекул — самою молекулярною средством. Действительно, рассматривая все исключения, мы видим, что по составу они всегда представляют соединения молекул, напр.

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

$$JCl_3 = JCl + Cl_2$$

также

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Кроме того молекулярные соединения являются вообще такими непрочными и в парообразном состоянии не существуют, так как при переходе в пары они разлагаются на отдельные, составляющие их молекулы, которые, при охлаждении, снова соединяются; на разложение это указывает удельный вес паров, вдвое меньший, чем бы следовало по формуле Жерара. Молекулярные соединения на-

помимо нам знакомых соединений с кристаллизационной водой.

Хотя и существуют исключения из правила атомности, но их число незначительно в сравнении с той массой соединений, которые подчиняются ему; поэтому оно имеет значительную степень общности и дает возможность делать различные выводы из него. В особенности благотворное влияние оказало установление этого правила в области Органической Химии, которая именно ему обязана своими огромными успехами за последнее время.

Пользуясь правилом 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 обозначить каждую единицу сродства черточкою, напр., $-H$, $-O-$, $-\overset{|}{N}-$, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$.

Для примера предложим себе составить структурную формулу вида. Рассматривая фор-

лицу воды, H_2O, мы видим два комбинации последовательного соединения атомов. Во первых можеть быть, что один атом водорода, соединяясь с другим атомом водорода, и образовавшаяся группа присоединилась к атомому кислорода; но в этом случае, сначала соединением двух атомов водорода между собою, образуется молекула водорода H_2, а по правилу атомности это есть соединение насыщенное, не имеющее свободных единиц сродства и поэтому не могущее присоединиться к кислороду. Во вторых, можеть быть, что атомы водорода присоединились отдельно к атому кислорода и насытили два его единицы сродства; написать это должно так: H-O-H.

Это и будет единственная и правильная формула. На этих же основаниях легко догадаться, почему, например, не может существовать тело такого состава CH_2O. Действительно, если представить себе структурную формулу такого соединения, то мы найдем в нем одно сродство кислорода ненасыщенным: $\overset{H}{\underset{H}{C}}\!<\!O$; напротив того, тело CH_4O всегда существует и называется метиловым спиртом, его структурная формула будет такая: $\overset{H}{\underset{O-H}{\overset{|}{C}}}\!<\!H$, где свободное сродство кислорода насыщено эквивалентным количеством сродства водорода. Во этом примере кислород удержива-

свободную единицею сродства один атом водорода, обладающий также единицею сродства, но легко может быть, что такой кислород удерживает не один атом водорода, а целую группу, обладающую также единицею сродства; так из метилового спирта через замещение одного водорода группой CH_3 получается тело $\begin{matrix} H \\ | \\ C-H \\ | \\ H \end{matrix}-O-\begin{matrix} H \\ | \\ C-H \\ | \\ H \end{matrix}$, называемое метиловым эфиролем. Так как все элементы образуют частицы, то мы можем допустить, что атомы одного и того же элемента могут связывать друг друга и в каком либо соединении. Факт существования такого сродства подтверждается еще аналогичным примером. Из определения плотности пара хлорного оксида следует, 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 в этом соединении между собою единицами сродства, т. е. $\begin{matrix} Cl \\ | \\ Fe-Cl \\ | \\ Fe-Cl \\ | \\ Cl \end{matrix}$.

Запасшись последними соображениями, мы можем сделать заключение о строении рассмотренных нами выше кислородных кислот хлора:

Cl – O – H ..... хлорноватистая кислота

Cl – O – O – H ..... хлористая кислота

Cl – O – O – O – H ..... хлорноватая кислота

Cl – O – O – O – O – H ..... хлорная кислота

Кислородныя соединенія серы.

Сера съ кислородомъ образуетъ четыре соединенія; изъ нихъ наиболѣе прочныя и наиболѣе видныя: SO_3 — сѣрный ангидридъ и SO_2 — сѣрнистый ангидридъ; остальныя два: S_2O_3 — сѣрноватистая окись и S_2O_7 — ангидридъ надсѣрной кислоты (открытый въ недавнее время) — малопрочныя соединенія.

Сѣрный ангидридъ способенъ соединяться съ водою, образуя прочный гидратъ — сѣрную кислоту — H_2SO_4. Такожде и SO_2 растворяется въ водѣ и растворъ этотъ реагируетъ такъ, какъ бы содержалъ сѣрнистую кислоту H_2SO_3. Затѣмъ существуютъ нѣсколько кислотъ, для которыхъ соотвѣтствующихъ ангидридовъ неизвѣстно. Это сѣрноватыя кислоты: H_2SO_2 — гидросѣрнистая кислота, $H_2S_2O_3$ — сѣрноватистая кислота и $H_2S_2O_7$ — пиросѣрная кислота (называемая также Нордгаузенской или домицилейской кислотой). Наконецъ существуетъ еще рядъ такъ называемыхъ тіоновыхъ кислотъ. Эти кислоты не имѣютъ особеннаго значенія ни въ теоретическомъ, ни въ

практическомъ отношеніи, поэтому мы ограничимся однимъ перечисленіемъ ихъ:

$H_2O_6S_2$ — дитіоновая кислота,

$H_2O_6S_3$ — тритіоновая кислота,

$H_2O_6S_4$ — тетратіоновая кислота

$H_2O_6S_5$ — пентатіоновая кислота

Изученіе остальныхъ кислородныхъ соединеній сѣры начнемъ съ сѣрнистаго ангидрида.

Сѣрнистый ангидридъ (SO_2)

Сѣрнистый ангидридъ, или иначе сѣрнистый газъ образуется при горѣніи сѣры или сѣрнистыхъ соединеній (напр. колчедана) въ кислородѣ или въ воздухѣ. Этотъ способъ является конечно самымъ дешевымъ способомъ полученія его и потому употребляется въ техникѣ, но для лабораторіи онъ неудобенъ, такъ какъ тамъ требуется, чтобы газъ выдѣлялся струей и находился подъ нѣкоторымъ давленіемъ, которое можно было бы регулировать. Поэтому въ лабораторіи употребляются другіе способы. Обыкновенно дѣйствуютъ сѣрной кислотой на мѣдь (въ видѣ опилокъ, стружекъ и т. п.) при нагрѣваніи. Сущность этой операціи такова: сначала мѣдь раскисля-

есть серную кислоту:

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

затем образовавшаяся окись меди реагирует с другой частицей серной кислоты:

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O;$$

обе эти реакции идут одновременно, поэтому, чтобы выразить процесс образования SO_2, нужно написать их в одном уравнении:

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Сернистый ангидрид получается также разложением серной кислоты углем, при нагревании:

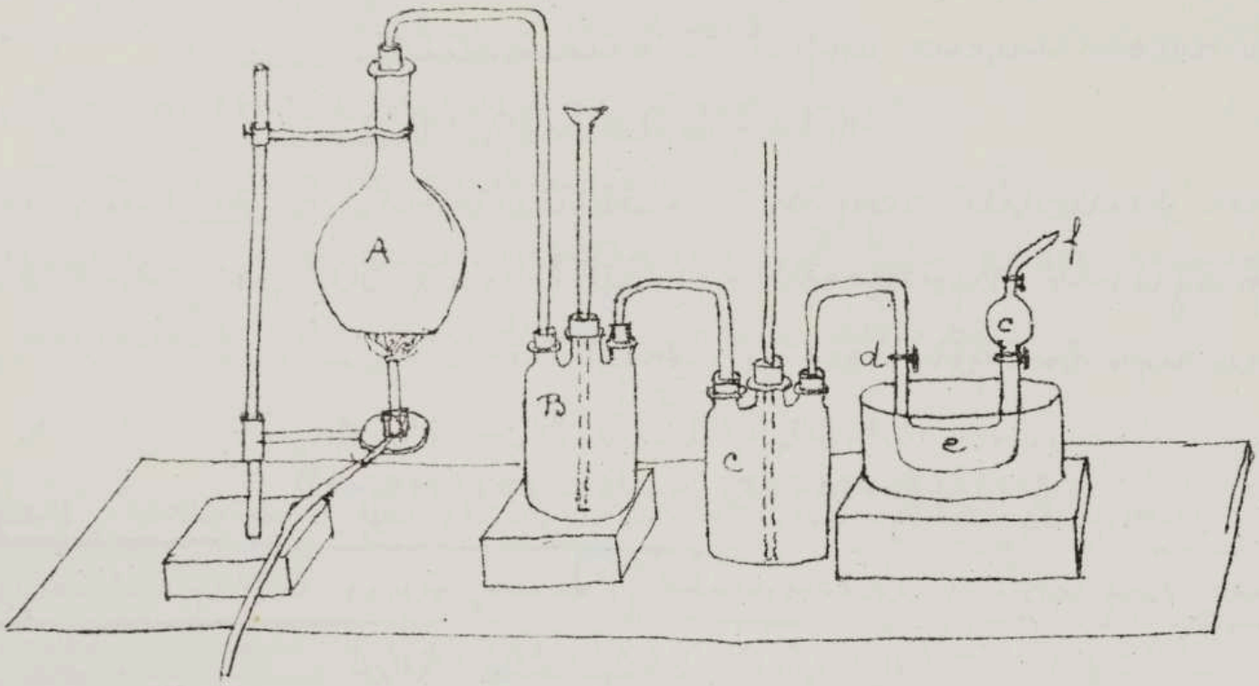
$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Здесь, как видно из уравнения, кроме сернистого ангидрида выделяется и угольный ангидрид, поэтому этот способ употребляется в тех случаях, когда чистота угольного ангидрида не имеет особой важности.

Собирают сернистый ангидрид над ртутью, так как в воде он растворяется.

Свойства. Сернистый ангидрид есть бесцветный газ с сильным удушливым запахом (запахом горящей серы); удельный вес его = 32 (H = 1), или 2,2 (воздух = 1). Он легко сгущается в жидкость при давлении 2 ат атмосферы, или при – 15°. Этот жид-

но достигнуть въ приборѣ, состоящемъ изъ колбочки A, въ которой получается сѣрнистый ангидридъ, про-



мытымъ склянкою B и C и наконецъ, особой формы трубки Def, съ расширеніемъ e, тубусомъ c и тремя кранами, расположенными какъ показано на чертежѣ. Эта трубка погружена въ охлаждающую смѣсь, (которая состоитъ изъ снѣга съ солью и понижаетъ температуру до -20°, и далѣе до -30°); поступающій въ эту трубку газъ сгущается собственнымъ давленіемъ въ безцвѣтную жидкость, кипящую при -8°; она представляетъ сильно охладительное средство, такъ какъ при всякой температурѣ, высшей -8°, она быстро испаряется и поглощаетъ много тепла; посредствомъ ея можно заморозить воду

и даже ртуть в раскаленном виде.

Сернистый ангидрид легко растворяется в воде (около 50 объемов сернистого ангидрида в 1 объеме воды). Раствор этот вероятно содержит гидрат его H_2SO_3 — сернистую кислоту, так как при действии на него оснований образуются соли сернистой кислоты. Строение сернистого ангидрида изображается так: $S<^{O}_{O}$; он взаимодействует со многими веществами и при этом реагирует как двуатомный радикал. (Радикалом называется сложный комплекс атомов, который при реакциях присоединяется к другим веществам целиком, не распадаясь на составные его элементы, он есть, так сказать, сложный элемент). Так например он реагирует с галоидами в присутствии солнечного света:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

Точно также он способен присоединять к себе еще атом кислорода:

$$SO_2 + O = SO_3.$$

Эта реакция идет только при действии платиновой черни, при сильном нагревании. Если же сернистый ангидрид находится в водном растворе, то окисление происходит и при обыкно-

венной температуре действием воздуха, но только очень медленно.

Самая замечательная реакция сернистого ангидрида есть реакция действия его на сероводород, причем выделяется 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. Из SO_2 сера является электроположительной, а в сероводороде — электро отрицательной; эта-то разность и отражается на свойствах выделившейся серы. Этой реакцией объясняют образование серы в вулканических местностях, так как в числе вулканических газов находятся и сернистый ангидрид, и сероводород.

Сернистый ангидрид способен обезвреживать различные окрашенные тела. Обезвреживание в этом случае происходит не от разрушения пигментов, как при действии O_3, H_2O_2, Cl, но от реакции соединения происходящей между пигментом и сернистым ангидридом, результатом которой получается бесцветное вещество. Это доказывается тем, что если обыкновенную розу, обезвреженную

сернистым ангидридом, поместить в воду, к которой прилить немного серной кислоты, то роза через некоторое время принимает натуральный цвет. Так как при этом выделяется сернистый ангидрид, то мы можем допустить здесь только то, что серная кислота вытесняет сернистый ангидрид из его соединения с пигментом, результатом чего является уничтожение обесцвечивания, а этого не могло бы быть, если бы пигмент был разрушен сернистым ангидридом.

Сернистый ангидрид обладает свойством уничтожать миазмы, умерщвляя низшие организмы, поэтому он употребляется в практике для окуривания винных бочек с целью уничтожения различных дрожжевых грибков, которые могли бы произвести нежелательное брожение вина (окисление).

Гидрат сернистого ангидрида – сернистая кислота, H_2SO_3, в свободном состоянии неизвестна, хотя и существуют ее соли. При опытах выделения ее из солей или из раствора сернистого ангидрида в воде, она распадается на воду и сернистый ангидрид.

Сѣрная кислота
(H_2SO_4)

Сѣрная кислота представляетъ собою въ практическомъ отношеніи самое важное изъ кислородныхъ соединеній сѣры и даже изъ всѣхъ химическихъ соединеній, такъ какъ нѣтъ ни одной отрасли промышленности, гдѣ бы не участвовала въ фабрикаціи сѣрная кислота прямо или косвенно. Поэтому она употребляется въ огромномъ количествѣ и приготовленіе ея составляетъ одно изъ наиболѣе распространенныхъ химическихъ производствъ. Подробное описаніе фабрикаціи ея будетъ дано Химической технологіи, мы же только коснемся ея химической стороны, давши схематическое описаніе ея.

Сущность процесса приготовленія сѣрной кислоты состоитъ въ томъ, что сѣрнистый ангидридъ, SO_2, окисляется въ присутствіи воды окислами азота. Хотя окислы азота и имѣютъ сравнительно большую цѣнность, такъ какъ они получаются изъ азотной кислоты, стоимость которой въ продажѣ гораздо больше, чѣмъ сѣрной кислоты, но они обладаютъ свойствомъ легко раскисляться и также легко снова окисляться. Свойство

Это делает их незаменимыми в данном случае. Так как они не пропадают в процессе – одно и то же количество их служит для приготовления практически большого количества серной кислоты.

Окисление сернистого ангидрида происходит таким образом. Сернистый ангидрид приходит сначала в соприкосновение с азотной кислотой NHO_3, т.е. богатым кислородом и легко отдающим его; азотная кислота раскисляется всеми металлами за исключением золота и платины, но разлагается не вполне до азота, а до окиси азота, т.е. удерживает часть кислорода; общий вид этой реакции такой:

$$2NHO_3 = 3O + H_2O + 2NO.$$

Разложение же ее под действием сернистого ангидрида выразится таким уравнением:

$$2NHO_3 + 2H_2O + 3SO_2 = 3H_2SO_4 + 2NO \quad \ldots\ldots\ldots (I)$$

Хотя окись азота и не может уже окислять сернистый ангидрид, но она не пропадает для производства. Как только она придет в соприкосновение с кислородом, или даже с воздухом, то она тотчас же окислится в азотноватый ангидрид – NO_2:

$$NO + O = NO_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II)$$

Азотноватый ангидрид может уже окислять сер-

нистый ангидрид:

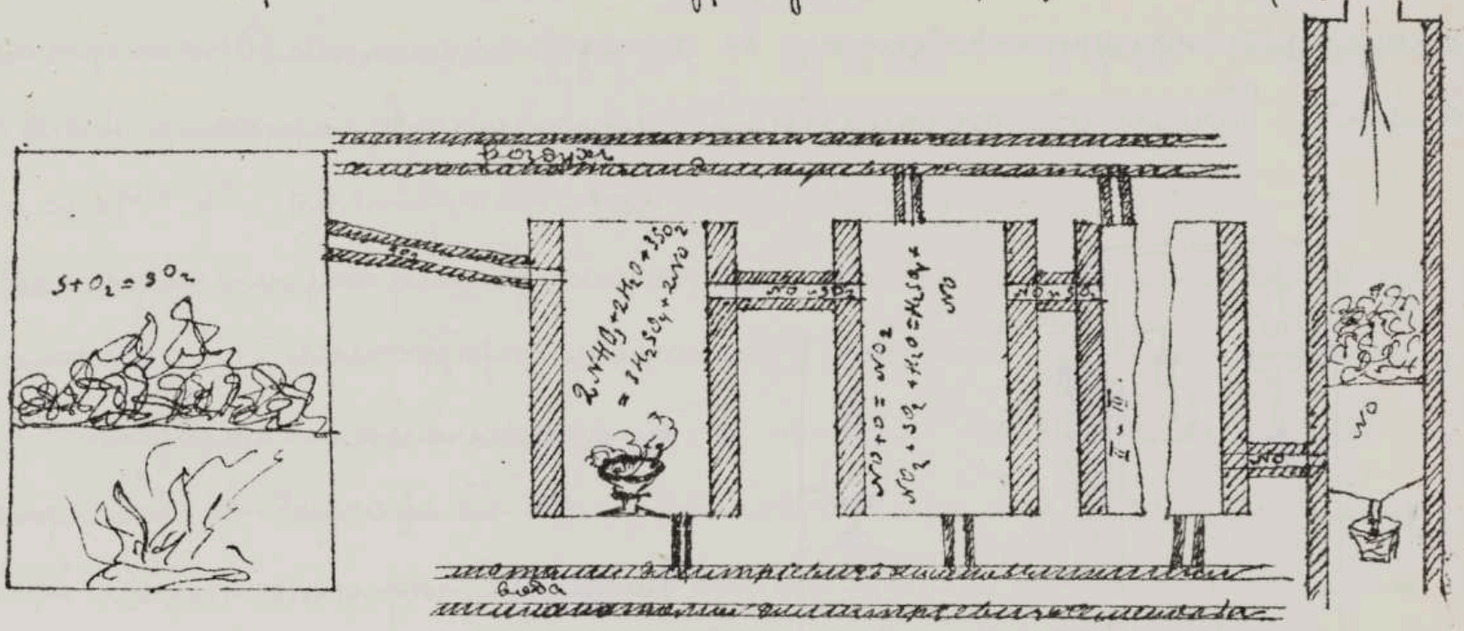
$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III)$$

Образовавшаяся снова окись азота опять окисляется действием воздуха в азотноватый ангидрид, который снова окисляет сернистый ангидрид и сам раскисляется в окись азота и т. д. Далее пойдет непрерывная смена реакций II и III, лишь бы было достаточно воды, воздуха и сернистого ангидрида. Таким образом окисление сернистого ангидрида в серную кислоту производится, собственно говоря, насчет воды и кислорода воздуха, а окиси азота служат лишь передаточным средством. На практике дело ведется таким образом: В особом помещении приготовляют сернистый ангидрид — обжиганием в печах самородной серы или железного колчедана. Образующийся сернистый ангидрид отсюда проводится по трубкам в ряд свинцовых камер. В первой камере сернистый ангидрид приходит в соприкосновение с водяными парами и с азотной кислотой, которая или берется готовою или приготовляется здесь же действием серной кислоты на селитру

$$H_2SO_4 + 2KNO_3 = K_2SO_4 + 2NHO_3.$$

Здесь происходит реакция между сернистым ангидридом и азотной кислотой по уравнению (I). Обра-

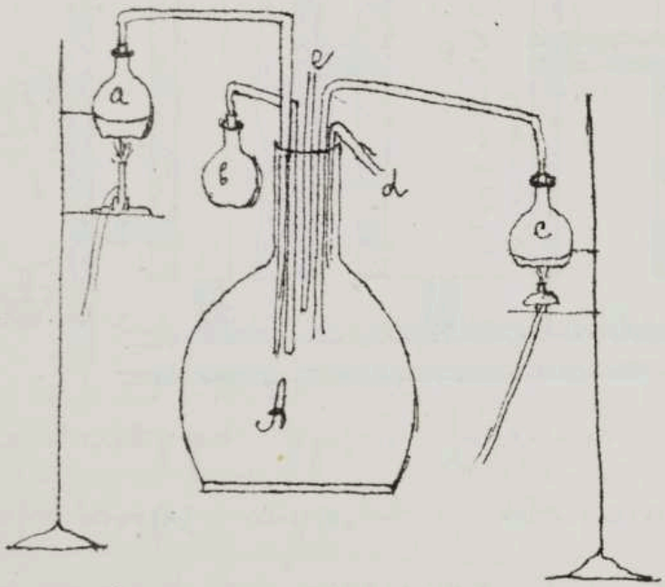
зующаяся серная кислота отстаивается на полу камеры, а избыток сернистого ангидрида и образовавшаяся окись



азота переходят во вторую камеру, куда вдувается через трубку кроме водяных паров и воздух здесь протекают реакции II и III. Третья камера и следующие затем камеры такого же устройства, как и вторая камера. Наконец, из последней камеры выходят уже избыток воздуха и окись азота. Для того, чтобы эта окись азота не терялась, газы из последней камеры отводятся в так называемую башню Гей-Люссака, в которой находятся куски кокса, смоченные серной кислотой, которая способна поглощать окись азота; а эту серную кислоту, с растворенной в ней окисью азота, употребляют в первой камере для получения азотной кислоты из селитры. Таким окись азота выделяется и снова идет в круговорот проду-

водства.

Камерной процесс добывания серной кислоты весьма наглядно представляется в следующем лабораторном опыте. Большой стеклянный баллон A играет роль свинцовой камеры; в горло его пропущено пять стеклянных трубочек, служащих для притока газов.



В колбочке a нагревается серная кислота с медными стружками, вследствие чего выделяется сернистый ангидрид. Колбочка b служит для получения струи окиси азота, для этого медные обмилки обливают разложенной азотной кислотой. В колбочке c кипятят воду для образования водяных паров. Через трубку d вдувают кислород из газометра, а трубка e служит для отвода избытка газов.

Сначала баллон наполняют сернистым ангидридом и потом впускают окись азота. Окись азота есть сама по себе бесцветный газ, но, войдя в баллон, она окрасит содержимое в оранжевый цвет. Это происходит оттого, что она соединяется

с кислородом воздуха, наполнявшего баллон и образует оранжевый азотноватый ангидрид NO_2. Если затем впустить в баллон водяные пары, то произойдет нужная нам реакция:

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

Вследствие разрушения NO_2 и образования NO, содержимое баллона обесцветится, но если в него впустить через трубку d кислород, то опять появится оранжевый цвет – признак азотноватого ангидрида. Если теперь впустить в баллон сернистый ангидрид и пары воды, то опять произойдет реакция с образованием серной кислоты и окиси азота, и т. д.

Таким образом впуская попеременно, то воздух, то водяные пары и сернистый ангидрид, мы будем замечать то появление, то исчезновение оранжевого цвета, а это будет указывать на существование последовательных реакций:

$$NO + O = NO_2 \text{ и}$$

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

По окончании опыта мы получим на дне баллона некоторое количество серной кислоты, степень густоты которой будет зависеть от количества впущенных водяных паров: чем больше их было впущено, тем гуще серная кислота. Но если их было впущено слиш-

ком мало, то на стѣнкахъ баллона будетъ замѣтно образованіе бѣлосвѣтящихъ кристалловъ, происходящихъ отъ взаимодѣйствія азотноватаго ангидрида и сѣрнистаго ангидрида. Эти кристаллы называются камерными, отлагаются также въ камерахъ при техническомъ производствѣ сѣрной кислоты, если бываетъ недостаточный притокъ водянаго пара.

Избыткомъ воды кристаллы эти разлагаются на сѣрную кислоту и окислы азота.

Сѣрная кислота, только что выходящая изъ камеръ, еще не чиста она содержитъ много окисловъ азота и избытокъ воды. Для обезвоживанія она поступаетъ въ свинцовыя плоскія, открытыя сверху, чашки, гдѣ она нагрѣвается. Такъ какъ точка кипѣнія сѣрной кислоты выше чѣмъ у воды (330°), то при нагрѣваніи сначала испаряется вода, улетучиваются также окислы азота и сѣрная кислота достигаетъ удѣльнаго вѣса 1,7 или, выражая его въ градусахъ ареометра Боме, какъ это обыкновенно дѣлаютъ, равнаго 60° Б. Эта кислота иногда идетъ прямо въ продажу, гдѣ называется камерной кислотой въ 60° Б., но по большей части ее подвергаютъ лучшей очисткѣ. Дальнѣйшее удаленіе воды требуетъ болѣе высокой температуры, при которой уже свинецъ разъѣдается кислотой, поэтому окончатель-

ное сущение ея производят въ стеклянной ретортѣ или въ платиновомъ кубѣ до 320°. Этимъ путемъ она доводится до 66° В. и поступаетъ въ такомъ видѣ въ продажу подъ названіемъ англійской сѣрной кислоты или купороснаго масла. Такая кислота содержитъ еще около 8% воды, немного свинца (такъ какъ въ концѣ выпариванія въ свинцовомъ кипяткѣ она растворяетъ свинецъ) и имѣетъ желтобурый цвѣтъ, зависящій отъ обугленныхъ органическихъ веществъ (пробокъ, пыли и т. п.), попавшихъ въ нее. Кромѣ того, если сѣрнистый ангидридъ получался обжиганіемъ желѣзнаго колчедана, который всегда содержитъ примѣсь сѣрнистаго As – As_2S_3, то въ сѣрной кислотѣ будетъ находиться примѣсь мышьяковой кислоты.

Для обыкновенныхъ практическихъ цѣлей приписи эти не имѣютъ значенія, но для лабораторныхъ работъ и техническихъ производствъ они являются вредными и тогда надо удалить ихъ изъ сѣрной кислоты. Для этого сѣрную кислоту перегоняютъ въ ретортѣ; уголь и свинецъ не летучи и остаются въ ретортѣ, мышьяковая же кислота летуча и переходитъ въ пріемникъ вмѣстѣ съ сѣрной кислотой. Чтобы освободиться отъ нея, сѣрную кислоту разбавляютъ водой и дѣйствуютъ сѣроводородомъ, тогда весь мышьякъ осядетъ въ ви-

ди As_2S_3. Его отфильтровывают и получают чистую серную кислоту, содержащую только воду. Если ее перегнать при 330°, то получится почти безводная серная кислота, содержащая только 1,5% воды.

Свойства. Чистая перегнанная серная кислота есть бесцветная маслянистая жидкость. Она кипит при 330° и имеет удельный вес = 1,85. Такая кислота охлаждается до – 35°, выделяет белые кристаллы совершенно безводной серной кислоты, т.е. соответствующей формуле H_2SO_4. Эти кристаллы плавятся при + 10°.

Если перегонять такую кислоту, то она уже при 40° начинает выделять белые пары серного ангидрида, вследствие разложения серной кислоты:

$$H_2SO_4 = SO_3 + H_2O.$$

Впрочем и всякая серная кислота, нагретая выше точки кипения, подвергается такому же разложению, так что получающиеся пары состоят уже не из частиц серной кислоты а из частиц серного ангидрида – SO_3 и воды, которые при охлаждении снова соединяются, образуя серную кислоту. На это указывает плотность паров серной кислоты, равная 24,5, тогда как она должна быть равной 49 (по формуле Жерара: $\frac{98}{2} = 49$). Серная кислота обладает сродством к воде:

она жадно поглощает воду изъ воздуха, почему и употребляется для уничтоженія сырости; она употребляется также для высушиванія газовъ. По вычисленію Гей-Люссака одна вѣсовая часть ея поглощаетъ 15 вѣсовыхъ частей воды или одинъ объемъ сѣрной кислоты поглощаетъ 27 объемовъ воды. При этомъ поглощеніи замѣчается сокращеніе объема и выдѣленіе значительнаго количества тепла. Выдѣленіе тепла можно показать на опытѣ. Въ пробирку наливаютъ немного спирту и помѣщаютъ ее въ стаканъ съ водою, куда приливаютъ концентрированной сѣрной кислоты; выдѣляющаяся теплота такъ повышаетъ температуру, что спиртъ въ пробиркѣ закипитъ.

Сродство сѣрной кислоты къ водѣ настолько велико, что она не только поглощаетъ ее какъ таковую, но даже отнимаетъ ея составныя части – водородъ и кислородъ, въ веществѣ, не достаточномъ для воды въ готовомъ состояніи и образуетъ воду, которую и поглощаетъ. Этимъ объясняется обугливаніе сѣрной кислотой многихъ органическихъ веществъ, какъ-то: древесины, сахара, бумаги и т. п. Органическія вещества главнымъ образомъ состоятъ изъ углерода, водорода и кислорода, напр., формула клѣтчатки, составляющей скелетъ дерева такова: $C_6H_{10}O_5$. Отъ дѣйствія сѣрной кислоты она распадается слѣдующимъ образомъ:

$$C_6H_{10}O_5 = 5H_2O + C_6$$

выделяется вода, поглощаемая серной кислотой и осаждается один уголь.

Если пропускать пары серной кислоты через раскаленные до красна пористые тела, как-то: кирпичь, пемуз и т. п., то она разлагается на сернистый ангидрид:

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

На этом разложении основан технический способ для получения кислорода. Выделяющиеся газы пропускают через воду, в которой сернистый ангидрид удерживается и потом может быть снова переработан на серную кислоту.

Подобное же разложение серной кислоты совершается при нагревании со многими телами, как-то фосфором, серой, углем и некоторыми металлами: медью, ртутью, причем эти тела окисляются на счет кислорода серной кислоты, напр.

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

Серная кислота представляет собою весьма энергичную кислоту; она способна вытеснять почти все другие кислоты из их солей, напр.

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NHO_3;$$

она способна соединяться почти со всеми основаниями

и со всеми металлами (за исключением золота, платины и иридия), образуя соли.

Одноатомные элементы, как-то: калий, натрий и др. образуют с серной кислотой два ряда солей, напр. K_2SO_4 и $KHSO_4$, потому серная кислота двухосновная.

Чтобы объяснить значение этого термина, надо сделать некоторое отступление.

Основность кислот.

Говоря о гидратах, мы дали определение кислоты и оснований и уяснили понятие о соли.

Мы говорили, что основные и кислотные окислы очень энергично реагируют между собою, образуя соли, напр.

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

Это была не единственная реакция образования соли; соль происходит иногда и при действии безводных окислов металла и металлоида друг на друга, напр.

$$SO_3 + CuO = CuSO_4.$$

Даже при получении различных элементов и соединений мы встретились с другими способами образования солей, так, напр., они образуются при действии кислот 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 оснований 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 тѣже кислоты, но только водород у них замѣщенъ металлом, напр. HNO_3 и KNO_3, H_2SO_4 и Na_2SO_4 и т.д.

Во всѣх указанныхъ нами солях мы видимъ полное отсутствіе водорода; но это не всегда бываетъ такъ.

При описаніи полученія хлористоводорода была приведена такая реакція, происходящая при слабомъ нагрѣваніи:

$$H_2SO_4 + ClNa = NaHSO_4 + HCl.$$

Полученное тѣло представляетъ собою соль, какъ по внѣшнему виду, такъ и по нѣкоторымъ свойствамъ.

Изъ этого примѣра видимъ, что въ кислотахъ можетъ замѣщаться не весь водородъ металломъ, а и часть его. Соли, подобныя сѣрнокислому натрію, т.е. такія, въ которыхъ весь водородъ замѣщенъ металломъ,

называются средними в отличіе отъ солей, въ которыхъ замѣщена часть его, кислыми. Эти послѣднія вполнѣ отличаются отъ первыхъ по свойствамъ: такъ они обладаютъ явнымъ кислымъ характеромъ и реагируютъ, какъ кислоты, образуя средніе соли черезъ замѣщеніе имъ водорода металломъ, напр.

$$SHNaO_4 + ClNa = SNa_2O_4 + HCl;$$

также они реагируютъ и съ основаніями:

$$SHNaO_4 + KHO = SKNaO_4 + H_2O.$$

Во всѣхъ приведенныхъ примѣрахъ сохранилось правило атомности: такъ, атомъ водорода кислоты замѣщается одноатомнымъ элементомъ натріемъ — одинъ за одинъ, образуя снова кислую соль: $SHNaO_4$ и затѣмъ среднюю: Na_2SO_4. Понятно дѣло, что и всякая другая кислота, подобная H_2SO_4, т. е. такая, у которой оба водорода способны замѣщаться металлами, можетъ давать такіе же два ряда солей съ одноатомными элементами. Весьма показательнымъ является также, поэтому HNO_3 и подобныя ей кислоты, т. е., содержащія одинъ атомъ водорода, должны давать 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; основанія подѣйствовали на

такую кислоту каким нибудь двухатомным элементом, например, цинком, или барием. То очевидно, одной частицы кислоты было бы недостаточно для образования соли, так как цинк эквивалентен двум атомам водорода и, следовательно, для образования соли потребовались бы две частицы кислоты и соль получилась бы такого состава: $Zn\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}$.

При взаимодействии с основаниями кислоты обнаруживают подобное же разделение. Так как гидрат, который вполне насыщается одним атомом одноатомного элемента требуют для своего насыщения и одну частицу основания (соответствующего также одноатомному элементу).

Так, если существует такая реакция:

$$NHO_3 + K = KNO_3 + H,$$

то существует и такая

$$HNO_3 + KHO = KNO_3 + H_2O;$$

кислоты, насыщающиеся двумя атомами одноатомного элемента, требуют и две частицы основания, так, если существует такая реакция:

$$H_2SO_4 + K_2 = K_2SO_4 + H_2$$

то существует и такая

$$H_2SO_4 + 2KHO = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Существуют также кислоты, требующие и больше

мее число частиц основания, так напр. фосфорная:

$$H_3PO_4 + 3KHO = K_3PO_4 + 3H_2O.$$

Понятное дело, серная кислота и фосфорная кислота могут соединяться и с меньшим количеством частиц оснований и, как мы это уже и видели, напр. с серной кислотой, образовать кислые соли.

Таким образом видим, что различные кислоты требуют для своего полного насыщения, т.е. для образования средней соли, не одинаковое количество атомов одноатомных элементов или частиц оснований.

Это свойство кислот называется основностью. Сами же кислоты разделяются на одноосновные, двухосновные и т.д., причем степень основности кислоты определяется числом атомов водорода способных замещаться металлом. Поэтому кислота серная, кремне-фтористо-водородная (H_2SiFl_6) — двухосновные, потому что они могут реагировать с основанием два раза. Точно также фосфорная кислота трехосновна и т.д.

Можно подумать, что сколько атомов водорода содержит кислота, такую она имеет и основность, но это не всегда бывает так. Так напри-

лить, фосфорноватая кислота, H_3PO_3, — двухосновна, так как ее средняя соединение будет: Na_2HPO_3, третий все атомы водорода ни при каких условиях не может быть замещен.

Еще пример, фосфорноватистая кислота H_3PO_2 — одноосновна.

Наконец, еще более различный пример представляет уксусная кислота — $C_2H_4O_2$ — она одноосновна. Чтобы объяснить подобные различия в свойствах водородных атомов, нужно допустить, что для возможности замещения водородного атома металлом, необходимо известное его положение в частице кислоты, так что три атома водорода в частице фосфорной кислоты должны быть расположены иначе, чем также три атома водорода в фосфористой кислоте, или в частице фосфорноватистой кислоты — один атом водорода, способный замещаться металлом, расположен иначе, чем остальные два атома.

Постараемся определить это положение.

Указание на него можно получить при сравнении химического строения различных кислот.

Начнем, для удобства рассмотрения, с простейшей кислоты — HClO. Сообразно с правилом атом-

ности строение ея можетъ быть только такое: Cl-O-H. Здѣсь мы видимъ, что водородъ не прямо связанъ съ хлоромъ, а черезъ кислородъ. Возьмемъ еще другую кислоту; напр., азотистую: NHO_2; почти единственное соединеніе атомовъ въ частицѣ ея есть такое: $N^{=O}-O-H$, т.е. двѣ единицы сродства азота насыщены атомомъ кислорода, а третья его единица связана съ атомомъ кислорода, свободная же единица сродства кислорода насыщена водородомъ. И здѣсь мы видимъ, что водородъ соединенъ съ азотомъ черезъ посредство кислорода, т.е. приложенъ къ азоту въ видѣ одноатомной группы (-O-H) или прямо (OH), называемой „водянымъ остаткомъ" или Гидроксиломъ.

Болѣе полное убѣжденіе относительно такого соединенія атомовъ водорода и кислорода въ кислотахъ даетъ разсмотрѣніе реакцій органическихъ кислотъ, при этомъ мы замѣтимъ, что водородъ, способный замѣщаться металломъ, находится тамъ именно въ видѣ гидроксильной группы (HO). Для того, чтобы быть увѣренными, что такое положеніе водорода не есть случайность, что во всѣхъ кислотахъ водородъ, способный замѣщаться металломъ, находится именно въ такомъ положеніи, мы разсмотримъ ближе тѣ реакціи кислотъ, когда у нихъ водородъ замѣщается вообще какими нибудь ра-

лами

Возьмем для примера уксусную кислоту $C_2H_4O_2$, она одноосновна. Если мы на нее подействуем хлором, то произойдет реакция, в которой один атом хлора заместит в уксусной кислоте один атом водорода, а другой атом хлора соединится с выделившимся водородом в соляной кислоте; уравнение реакции изобразится так:

$$C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl$$

Как указано, реакция идет, если действовать хлором не долго, при более продолжительном действии хлора происходит замещение второго атома водорода в $C_2H_4O_2$; хлор, действуя на образовавшееся тело $C_2H_3ClO_2$ замещает еще один атом водорода и образует новую частицу хлороводорода, т.е. имеем:

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

Продолжая действовать также далее, у нас произойдет замещение третьего атома водорода, т.е. будет иметь место такая реакция

$$C_2H_2Cl_2O_2 + Cl_2 = C_2HCl_3O_2 + HCl.$$

Четвертый же атом водорода не может быть замещен хлором ни при каких условиях. Полученные тела: $C_2H_3ClO_2$, $C_2H_2Cl_2O_2$ и $C_2HCl_3O_2$ носят явный кислотный характер, почему и называются хлоро-уксусная-

ми кислотами: они обладают присущим кислотам вкусом и способны замещать свой водород металлами, образуя соли.

На основании сказанного мы вправе заключить, что тот водород, который обуславливает кислотность, который именно способен замещаться металлами, не был замещен в уксусной кислоте хлором и имел, сохранивши свои кислотные свойства во всех хлоруксусных кислотах; 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: из пятихлористого фосфора получится PCl_3O — хлор-окись фосфора; уксусная кислота превращается в тело такого состава C_2H_3OCl и выделяется частица хлористого водорода; реакцию можно изобразить таким уравнением:

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

Полученное тело C_2H_3ClO уже не обладает кислыми свойствами и не способно обменивать свой водород на металлы; значит в нем замещен именно тот атом водорода, который обуславливает кислотность и который способен замещаться металлами.

Рассматривая эту последнюю реакцию, мы замечаем, что водород выпал из уксусной кислоты не один, а с кислородом, так как в полученном теле C_2H_3ClO одним атомом кислорода меньше, чем в уксусной кислоте.

Отсюда следует, что хлор заместил в $C_2H_4O_2$ один атом водорода, обладающий единицей сродства и один атом кислорода, обладающий двумя единицами сродства, т.е. хлор заместил три единицы сродства, чего, очевидно, быть не может, так как хлор одноатомен и в реакциях эквивалентен одноатомному элементу, или же одноатомной группе элементов.

Таким образом остается предположить, что в нашем случае хлор заместил группу атомов, обладающую единицею сродства; т.е. кислород с водородом выступили из $C_2H_4O_2$ не в виде отдельных атомов, а в виде гидроксильной группы: он – (о-н). Подобным образом реагируют все органические кислоты.

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 кислот, аналогичных хлоруксус-

ным.

Из этого следует, что здесь имеет такие водороды, какие мы имели при подобном же действии хлора 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 также только тогда, если предположить, что водород с кислородом соединен в виде одноатомной группы — OH.

Таким образом, при этих примерах видим, что только тот водород кислородных кислот может замещаться металлом, который находится в них в виде водных остатков.

Понятно, что количество водных остатков в частице кислоты обусловливает собою степень основности ея; так напр., уксусная кислота одноосновна, потому что содержит один водный остаток; это видно при структурной формуле ея, представляющей единственную возможную комбинацию: $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C(=O)-OH$;

на тех же основаниях серная кислота двухосновна

$S\langle^{O-OH}_{O-OH} = SO_2(OH)_2$

Группа атомов в частицах кислоты, остающаяся после отнятия всех водород остатков, наз. кислотным радикалом и носит особое название для каждой кислоты. Так, радикал серной кислоты будет SO_2 – сульфурил. Радикал сернистой кислоты $H_2SO_3 (= S\langle^{HO}_{O-OH})$ будет SO – тионил.

Для того, чтобы водородный атом проявил способность замещаться металлами, нужно надобности, чтобы он был непременно связан с атомом кислорода. Он может быть связан и другим каким металлоидом. В этом случае энергия кислоты будет зависеть от энергии того металлоида, с которым связан ея водород: чем сильнее будет в металлоиде его металлоидная энергия, тем энергичнее кислота. Например хлор представляет собою такой же сильный металлоид, как и кислород, поэтому соляная кислота HCl в высшей степени энергична. Сера гораздо слабее кислорода по своей энергии и поэтому сероводород очень слабая кислота. Наконец азот обладает весьма слабой энергией – его соединение с водородом – NH_3 вовсе не обладает кислыми свойствами (а, наоборот, даже реагирует, как

основаніе). Для того, чтобы водородъ въ соединеніи съ азотомъ обладалъ кислыми свойствами, необходимо, чтобы онъ былъ присоединенъ къ нему посредствомъ какого нибудь сильнаго металлоида, напр. хлористаго, такъ напр., $HNO_2 = H-O-NO$ имѣетъ уже нѣкоторую энергію.

Что водородъ проявляетъ кислыя свойства только находясь въ связи съ сильными металлоидами – это легко можно объяснить. Дѣло въ томъ, что металлы обладаютъ вообще сильнымъ сродствомъ къ металлоидамъ и благодаря этому сродству, они вытѣсняютъ водородъ изъ его соединеній съ металлоидами, для того чтобы самимъ соединиться съ послѣдними. Поэтому-то водородъ въ связи съ хлоромъ и кислородомъ легко замѣщается металлами, въ связи съ сѣрой – гораздо слабѣе, а съ азотомъ даже вовсе не замѣщается, такъ какъ азотъ не имѣетъ почти никакого сродства къ металламъ.

Сѣрный ангидридъ
(SO_3)

Сѣрной кислотѣ соотвѣтствуетъ ангидридъ, называемый – сѣрнымъ ангидридомъ. Этотъ ангидридъ получается прямымъ соединеніемъ сѣрнистаго анги-

рида съ кислородомъ подъ вліяніемъ платиновой черни.
Опытъ производится такимъ образомъ: полученную сѣрнистаго ангидрида, предварительно высушеннаго, пропускаютъ черезъ трубку, въ которой находится фарфоровая лодочка, наполненная порошкомъ платиновой черни. Для того, чтобы произошло болѣе энергичное соединеніе газовъ на поверхности черни, ее слегка подогреваютъ; образующійся сѣрный ангидридъ въ видѣ бѣлаго дыма или пара собирается въ шаровидномъ пріемникѣ. Подобнымъ образомъ готовятъ сѣрный ангидридъ и на практикѣ въ большомъ видѣ, только дорогую платиновую черень замѣняютъ накаленнымъ платинированнымъ асбестомъ — это не что иное какъ минералъ асбестъ (горный ленъ), поверхность котораго покрыта тонкимъ слоемъ платины. Кромѣ этого способа сѣрный ангидридъ можетъ быть полученъ при его соединеніи съ водой — при сѣрной кислотѣ, если на нее подѣйствовать веществомъ, имѣющимъ болѣе сильное сродство къ водѣ; такимъ веществомъ является фосфорный ангидридъ; реакція для усиленія ведутъ при нагрѣваніи.

При осторожномъ нагрѣваніи маслянистой нордгаузенской сѣрной кислоты H_2SO_4 выдѣляются бѣлые пары сѣрнаго ангидрида, которые можно со-

брать въ пріемникъ въ видѣ бѣлой волокнистой масса.

Свойства. Сѣрный ангидридъ представляетъ собою при низкихъ температурахъ твердое бѣлое кристаллическое тѣло, плавящееся при 16° и кипящее при 46°; уд. вѣсъ его (при 26°) = 1,91. Въ видѣ своей легкой летучести онъ при обыкновенной температурѣ дымитъ на воздухѣ, давая съ парами воды — сѣрную кислоту. При бросаніи въ воду сѣрный ангидридъ соединяется съ послѣдней, образуя сѣрную кислоту по уравненію:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

При этомъ слышится сильное шипѣніе, какъ бы отъ раскаленнаго желѣза. Въ видѣ такого сильнаго средства къ водѣ сѣрный ангидридъ сохраняютъ въ запаянныхъ сосудахъ. Въ техникѣ онъ употребляется для полученія искусственнаго олеума. Сѣрный ангидридъ растворяется въ сѣрной кислотѣ, образуя, такъ называемую Нордгаузенскую сѣрную кислоту.

Полученный растворъ нагрѣваютъ и по охлажденіи его выдѣляются изъ него кристаллы чистой нордгаузенской кислоты такого состава: $H_2S_2O_7$.

Пиросѣрная кислота

($H_2S_2O_7$)

Пиросѣрная кислота называется также норд-

нордгаузенской или дымящейся серной кислотой; получается, кроме растворения серного ангидрида в серной кислоте еще другими способами. Она может быть получена при сильном нагревании серной кислоты; при этом, изо двух частиц последней выделяется частица воды.

$$2H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7.$$

Она может быть еще получена перегонкой кристаллов из железного купороса, состава которых $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. При первом нагревании соль эта весьма легко отдает шесть частиц воды, так что остается вещество, состава $FeSO_4 \cdot H_2O$. Последнюю же частицу воды она отдает при температуре, близкой к температуре разложения самого $FeSO_4$, которое происходит по такому уравнению:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

Выделяющийся серный ангидрид поглощается, только что небольшим количеством воды, выделяющейся одновременно с ним и образует дымящуюся серную кислоту:

$$2SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7.$$

Остающаяся окись железа, Fe_2O_3, представляет бурый порошок, служащий хорошей краской (сурик) и материалом для полировки, поэтому предусмотрено

ценный продукт.

Соли пиросерной кислоты получаются нагреванием кислых солей серной кислоты, напр.

$$2\,NaHSO_4 - H_2O = Na_2S_2O_7.$$

Пиросерная кислота замечательна тем, что она есть самая древняя серная кислота, какая только известна. Она в первый раз была получена сухой перегонкой зеленого купороса.

Пиросерная кислота есть густая, дымящаяся на воздухе жидкость, с ее удельным весом 1,9. Она жадно соединяется с водою, образуя серную кислоту:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4.$$

Производные серной и серной кислоты

Если мы, не упуская вида частной формулы химического соединения, будем замещать в ней один элемент или целую группу другими элементами или группами, то получатся тела, называемые производными химического соединения. С этой точки зрения соли — производные кислоты, потому что они получаются замещением в кислоте нескольких атомов водорода металлами.

Рассмотрим производные сернистой и серной кислот; особенно интересными здесь являются галлоидопроизводные, если в H_2SO_3, или $SO(OH)_2$ но заместить оба водных остатка хлором, то и получим галлоидопроизводную сернистой кислоты, называемую двухлористым тионилом. Это замещение производится так:

$$PCl_5 + SO_2 = PCl_3O + SOCl_2;$$

полученное тело — $SOCl_2$ — есть безцветная жидкость с удушливым запахом, кипящая при 78°.

Такие же производные получаются и для серной кислоты, если заместить оба водные остатка в серной кислоте хлором, то получаем тело, называемое — хлористым сульфурилом. Оно получается прямым сложением равных объемов сернистого ангидрида и хлора при действии солнечного света:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Хлористый сульфурил получается также при действии пятихлористого фосфора на серную кислоту. Это впрочем есть общий способ получения галлоидопроизводных:

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = 2PCl_3O + SO_2Cl_2 + 3HCl.$$

Хлористые тионил и сульфурил представляют собою прозрачные тела, получающиеся замещением вод-

мифь остатковъ кислотъ хлорныхъ; такія тѣла носятъ общее названіе хлорангидридовъ тѣхъ кислотъ, отъ которыхъ они происходятъ и играютъ въ химіи довольно видную роль.

Самая замѣчательная ихъ реакція – есть съ водой, при этомъ ихъ хлоръ замѣщается водянными остатками; такъ, для сѣрной кислоты получимъ:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2{=}^{HO}_{HO} + 2HCl.$$

Эта реакція наблюдается для всѣхъ хлорангидридовъ, такъ для хлористаго тіонила имѣемъ:

$$SOCl_2 + H_2O = SO{=}^{HO}_{HO} + 2HCl.$$

Такъ эта реакція идетъ и со спиртами.

Если въ кислотѣ замѣщаютъ хлоромъ не всѣ водные остатки, то получаются тѣла, называемые хлоргидратами кислотъ. Для сѣрной кислоты извѣстенъ такой хлоргидратъ, состава $SO_2{=}^{HO}_{Cl}$; его называютъ хлоргидратомъ сульфурила. Водные остатки кислотъ вообще можно замѣщать не только элементами, но и цѣлой группой элементовъ. Такъ, напримѣръ, если въ сѣрной кислотѣ $SO_2{=}^{HO}_{HO}$ замѣстить одинъ водный остатокъ радикаломъ азотной кислоты NO_2:

$$HNO_3 - OH = NO_2,$$

то получится тѣло, состава: $SO_2{=}^{HO}_{NO_2}$, предоставляю-

шее 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, которой и заменяется группой NO_2; реакция образования камерных кристаллов идет так:

$$2SO_2 + H_2O + 3NO_2 = 2SO_2\overset{OH}{\diagdown}\diagup NO_2 + NO$$

Водою $SO_2\overset{OH}{\diagdown}\diagup NO_2$ разлагается, давая серную кислоту.

сернистая кислота ($H_2S_2O_3$)

Сернистая кислота в свободном состоянии не известна.

Соли ее, калийная и натровая, имеющие технические применения, получаются кипячением растворов солей сернистой кислоты со серой.

Например

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Полученная соль носит название антихлора, ибо

ствіе своей способности легко реагировать съ хлоромъ. Поэтому она употребляется при бѣленіи тканей, какъ средство, снимающее избытокъ хлора. Кромѣ того сѣрноватистокислая натріевая соль способна легко растворять галоидныя соединенія серебра, т. е. хлористое серебро, бромистое серебро и іодистое серебро; поэтому она употребляется въ фотографіи для фиксированія (укрѣпленія) негативовъ. Фотографія основана на разложеніи галоидныхъ соединеній серебра на галоиды и металлическое серебро подъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта. Если полученное этимъ путемъ изображеніе предоставить самому себѣ, то весь галоидный солей серебра разложился; чтобы недопустить этого, изображеніе обрабатываютъ сѣрноватистокислою натріевою солью, которая растворитъ лишніе галоидныя соединенія серебра; останется только металлическое серебро, на которое свѣтъ не дѣйствуетъ.

Гидросѣрнистая кислота (H_2SO_2)

Гидросѣрнистая кислота получается въ видѣ солей при дѣйствіи цинка на водный растворъ сѣрнистокислаго ангидрида. Процессъ образованія ея сходенъ

из нескольких реакций. Сначала сернистая кислота реагирует с цинком:

$$H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + 2H.$$

Этот водород, находясь в состоянии выделения, реагирует тотчас же с цинковой солью сернистой кислоты

$$H_2 + ZnSO_3 = ZnSO_2 + H_2O.$$

Таким образом в результате получается цинковая соль гидросернистой кислоты.

Из этой соли можно получить и свободную гидросернистую кислоту, вытесняя ее щавелевой кислотой, $C_2H_2O_4$. (Минеральными кислотами нельзя; они ее разрушают.

Свойства. Гидросернистая кислота представляет собою эксикаторную жидкость с сильным запахом сернистого ангидрида. Она, как и ее соли, весьма не прочна и отличается сильно выраженным сродством к кислороду.

Это свойство ее утилизируется для определения количества растворенного в воде кислорода.

Вы спросите, о воде мы говорили, что пригодность ее для питья зависит от количества растворенного в ней газов, свойство же гидросернистой кислоты легко окисляться дает весьма точный способ опре-

дъления этого количества. Дело заключается въ слѣдующемъ: H_2SO_2 способна обезцвѣчивать нѣкоторыя органическія краски, напр. всѣ серы, причемъ это обезцвѣчиваніе идетъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ отъ дѣйствія перекиси водорода; при этомъ она разрушаетъ этотъ пигментъ, окисляясь на счетъ его кислорода; если мы къ краснымъ водамъ, въ которой будемъ опредѣлять количество растворенаго кислорода, этимъ пигментомъ, то, подливая осторожно гидросѣрнистой кислоты, мы не получимъ обезцвѣчиванія, такъ какъ прилитая гидросѣрнистая кислота, окисляясь на счетъ кислорода, растворенаго въ водѣ; и такъ будетъ до тѣхъ поръ, пока весь растворенный кислородъ не израсходуется. Слѣдующая затѣмъ прилитая капля гидросѣрнистой кислоты мгновенно обезцвѣтитъ растворъ и дальнѣйшее прилитіе кислоты прекращаютъ; зная количество потраченной гидросѣрнистой кислоты легко вычислить по реакціи окисленія $H_2SO_2 + O = H_2SO_3$ и количество кислорода, пошедшее на него.

Селенъ и Теллуръ образуютъ съ кислородомъ соединенія, аналогичныя сѣрнымъ. Такъ они образуютъ кислоты H_2SeO_4 – селеновую, H_2SeO_3 – селенистую, H_2TeO_4 – теллуровую и H_2TeO_3 теллуристую.

Группа азота.

К этой группе относятся следующие пять элементов:

азотъ, (N = 14), фосфоръ, (P = 31), мышьякъ, (As = 75), сурьма, (Sb = 122) и висмутъ, (Bi = 208).

Въ элементахъ этой группы, также какъ и въ предыдущихъ группахъ, замѣчается постепенное измѣненіе химическихъ и физическихъ свойствъ въ связи съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ. Такъ азотъ есть безцвѣтный газъ, фосфоръ – мягкое, воскообразное тѣло, легко летучее; мышьякъ – тѣло твердое съ слабымъ металлическимъ блескомъ, также летучее; сурьма – тѣло металлическаго вида, но не ковкое, а хрупкое, трудно летучее и, наконецъ, висмутъ по наружному виду вполнѣ металлъ, почти не летучій.

Въ химическомъ отношеніи замѣчается тоже самое, особенно между крайними членами группы: азотъ есть металлоидъ; нѣкоторые изъ его окисловъ образуютъ съ водою энергичныя кислоты, изъ окисловъ же висмута нѣтъ ни одного кислотнаго; высшій окисель Bi_2O_5 способенъ только растворяться въ

щелочах, образуя неопределенные соединения, а висмут — Bi_2O_3 — есть уже вполне основание.

И относительно остальных членов группы замечается та же постепенность, особенно, если сравнить низшие окислы; низший окисел азота обладает прочным кислотным характером, окислы фосфора и мышьяка тоже могут давать кислоты, но не прочны: стремятся соединиться с кислородом и образовать высшие окислы; низший окисел сурьмы обладает двойственным характером: он является то кислотой, то основанием; наконец, низший окисел висмута носит полный характер основания.

Висмут значительно разнится от прочих членов группы своими, как физическими, так и химическими свойствами; он скорее приближается к металлам, поэтому его обыкновенно и рассматривают с металлами.

Элементы этой группы — трехатомны и способны, за исключением висмута, соединяться с водородом, образуя газообразные соединения NH_3, PH_3, AsH_3 и SbH_3.

Рассмотрение элементов этой группы начнем с азота.

Азотъ
(N=*)14)

Азотъ (Nitrogenium, Azote) очень распространенный элементъ. Въ свободномъ состояніи онъ заключается въ воздухѣ, который есть смѣсь 4/5 азота и 1/5 кислорода. (Недавно открыта третья составная часть воздуха — аргонъ, но еще не опредѣлили есть ли это элементъ или же соединеніе элементовъ. Если это элементъ, то атомный вѣсъ его, по опредѣленію, равенъ 40, но такъ какъ уже есть элементъ съ подобнымъ атомнымъ вѣсомъ — кальцій (Ca), то, въ случаѣ подтвержденія предположенія, что это особый элементъ, сильно помѣшается Менделѣевская система элементовъ).

Въ связанномъ видѣ онъ входитъ въ составъ нѣкоторыхъ минераловъ (напр. чилійская селитра), а также многихъ органическихъ тѣлъ, какъ-то, бѣлковыхъ.

На существованіе его было впервые указано Рутерфордомъ въ 1772 г., затѣмъ ближе онъ былъ изслѣдованъ Шееле и Лавуазье, изъ которыхъ послѣдній и далъ ему названіе.

Добываніе. Ближе всего, конечно, добывать азотъ

---

*) Во французскихъ сочиненіяхъ обозначается знакомъ Az.

из воздуха. Для этого нужно только подействовать на воздух таким веществом, которое соединялось бы с кислородом, не связывая в то же время азота.

Одним из таких веществ является фосфор.

На фарфоровой чашечке, плавающей над водой, зажигают несколько кусков фосфора и покрывают ее стеклянным колпаком. Тогда фосфор отнимает от находящегося под колпаком воздуха кислород, образуя с ним белые пары фосфорного ангидрида, которые тотчас же поглощаются водой; остается один азот.

Этим способом однако нельзя получить азот вполне чистым, потому что горение фосфора под колоколом идет только до известного предела, при котором оставшийся кислород уже не способен присоединяться к фосфору.

Чтобы получить чистый азот употребляют другой способ: берут длинную стеклянную трубку, наполненную металлическими опилками, сильно накаливают ее и пропускают через нее струю воздуха; тогда кислород весь поглотится медью, а в приемник попадет совершенно чистый азот.

Существует еще способ получения чистого азота: разложением азотисто-кислого аммония: $(NH_4)NO_2$

Это есть соль азотистой кислоты NHO_2 и, играющей роль металла, группы NH_4, называемой аммонием.

При накаливании она распадается на воду и азот:

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Свойства. Азот есть газ бесцветный, без запаха и вкуса, уд. вес его 14 (H = 1) или 0,972 (воздух = 1). Следовательно он немного легче воздуха. Азот, хотя трудно, но сгущается в жидкость, кипящую при — 212°. Он почти ни в чем не растворяется, за исключением воды, впрочем и в той очень трудно растворим, в количестве 2% по объему.

По химическому характеру азот есть тело весьма индифферентное, трудно вступающее в химические реакции; прямо азот соединяется только с весьма немногими телами, бором, титаном, и кремнием и то только при высокой температуре. Он не поддерживает ни горения ни дыхания. Горящая свеча в нем тухнет; животные задыхаются, но не по ядовитости азота, а только вследствие отсутствия кислорода. В воздухе он уменьшает сильное действие чистого (~~азота~~) кислорода.

Атмосферный воздухъ.

Воздухъ, или газовая атмосфера, окружающая земной шаръ, представляетъ главнымъ образомъ смѣсь азота и кислорода съ незначительною примѣсью водянаго пара и угольнаго ангидрида.

Кромѣ указанныхъ четырехъ газовъ, постоянныхъ составныхъ частей воздуха, въ немъ заключаются, какъ случайныя примѣси, еще слѣдующія тѣла: амміакъ, азотная и азотистая кислота, озонъ, перекись водорода и слѣды углеводородовъ.

Наконецъ въ видѣ пыли, преимущественно въ жилыхъ мѣстахъ его почти всегда встрѣчаются минеральныя тѣла (земного и космическаго происхожденія и микроскопическіе зародыши низшихъ организмовъ. Эти зародыши обусловливаютъ собою многочисленныя химическія превращенія, какъ-то гніеніе и броженіе органическихъ тѣлъ.

Чистый воздухъ (сухой) состоитъ только изъ кислорода и азота въ 14,44 раза тяжелѣе водорода и въ 773 раза легче воды.

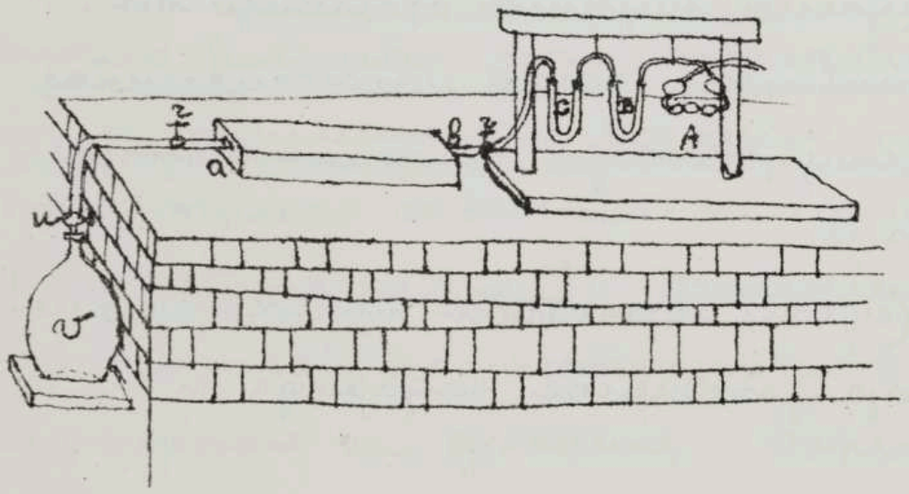
Вѣсовой и объемный со=

Составъ воздуха.

Составъ воздуха выражается количествомъ заключающихся въ немъ азота и кислорода, такъ какъ другія примѣси незначительны и болѣе или менѣе случайны.

Вѣсовой составъ воздуха опредѣленъ былъ Бунзенъ и Дюма слѣдующимъ образомъ.

Баллонъ V, вмѣстимостью около 20 литровъ, соединенъ съ трубкою ав, наполненною спиралью изъ мѣдной; баллонъ и трубка, снабженные кранами, изъ которыхъ предварительно выкачивающимъ удаленъ воздухъ, были взвѣшены отдѣльно. Другія трубки A, B, C, содержащія ѣдкое кали и сѣрную кислоту, служатъ для очищенія анализируемаго воздуха отъ углекислаго ангидрида и водянаго пара. Затѣмъ накаливаютъ трубку съ мѣдью, открывая краны a и b, заставляютъ воздухъ входить медленной струей черезъ поглотительныя трубки съ ѣдкимъ кали и черезъ трубку съ мѣдью, въ пустой шаръ V. Въ поглотительныя трубки



воздухъ очищается отъ посторонних примѣсей, а въ трубкѣ ав накаленная мѣдь отнимаетъ отъ него весь кислородъ, такъ что въ баллонъ входитъ только чистый азотъ. Затѣмъ вдвигаютъ трубку ав и баллонъ V. Привѣсъ первой даетъ количество кислорода, а привѣсъ баллона V количество азота, заключающагося въ воздухѣ.

Такимъ способомъ найдено, что въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воздуха заключается 77 частей азота и 23 части кислорода.

Зная плотность азота (14) и кислорода (16), по вѣсовому составу легко вычислить объемный. Онъ выражается приблизительно такимъ образомъ: на 100 объемовъ воздуха 79 объемовъ азота и 21 об. кислорода. (Болѣе точныя числа будутъ — для вѣсоваго состава — 76,87 и 23,13, а для объемнаго 79,07 и 20,93).

Многочисленныя опредѣленія состава воздуха показали полную его одинаковость какъ въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ былъ собранъ надъ поверхностью ртути, такъ и тогда, когда его брали со поверхности морей, или изъ высшихъ доступныхъ атмосферныхъ слоевъ. Такое постоянство состава могло бы привести къ заключенію, что воздухъ есть химиче-

кое соединение кислорода и азота. Однако это опровергается следующими обстоятельствами: во 1, состав воздуха не соответствует эквивалентным числам кислорода и азота; во 2, при смешении азота с кислородом, следовательно, при образовании воздуха, не выделяется и не поглощается тепла, что всегда бывает при химических соединениях и, наконец, в 3, самый главный довод составляет следующий факт: если воздух взбалтывать некоторое время с водой, так чтобы он часто растворился в ней; затем растворенный воздух выделить кипячением и собрать его, то оказается, что он обладает совсем другим составом, чем обыкновенный воздух, именно, на 100 объемов его приходится 65,1 объема азота и 34,9 об. кислорода (по Бунзен). Это происходит от того, что составные части воздуха растворяются каждая отдельно и так как кислород растворим несколько более азота, то воздух и имеет в растворе другой состав, а если воздух был не смесь, а химическое соединение, то он обладал бы собственным коэффициентом растворимости и подобной разницы в составе не могло бы быть.

Кроме главных составных частей воздуха —

азота и кислорода в нем содержится всегда немного водяных паров и угольного ангидрида.

Количество водяных паров в воздухе зависит от температуры. (Один кубический метр воздуха, вполне насыщенного влагою при 25°, содержит 22,5 грамма воды; при охлаждении до 0° из них сгущается и выделяется в виде дождя 17,1 грамма) Обыкновенный воздух содержит только 50% того количества влаги, которое требуется для полного насыщения его.

Угольный ангидрид заключается в одной объеме до воздуха от 2 до 6 десятитысячных долей. В этих пределах содержание его выражается в тысячных долях (от 3 тысячных до пяти).

Если принять во внимание водяные пары и угольный ангидрид, то состав воздуха выразится так: на 100 объемов воздуха придется 78,35 об. азота, 20,77 об. кислорода, 0,84 об. водяных паров и 0,04 угольного ангидрида.

Правильные понятия о природе и составе воздуха установились сравнительно недавно – в 1774 г. Лавуазье. Прежде, в самой древности, воздух принимали за простое тело, элемент, или сти-

Это и только въ началѣ XVII ст. столѣтія было открыто, что въ немъ есть, по крайней мѣрѣ, двѣ части, различныя по свойствамъ (Въ послѣднее время въ немъ открыли еще третью составную часть, мало изслѣдованную, по причинѣ ея недѣятельности, – аргонъ).

Соединенія азота съ водородомъ.

Амміакъ (NH_3)

Азотъ, при нѣкоторыхъ особыхъ условіяхъ, можетъ прямо соединяться съ водородомъ.

Такъ, если черезъ смѣсь азота съ водородомъ пропустить тихій (темный) разрядъ индукціоннаго рожка, или же привести въ соприкосновеніе водородъ и азотъ въ состояніи выдѣленія, то они соединяются и образуютъ амміакъ

$$N + H_3 = NH_3.$$

Это соединеніе довольно распространено въ природѣ: вся вода, во особенности дождевая, почти всегда содержитъ малыя количества амміака или соединеній его.

Амміакъ часто употребляется въ обиходѣ,

как для технических, так и для санитарных целей, в виде водного раствора, который неправильно называется нашатырным спиртом.

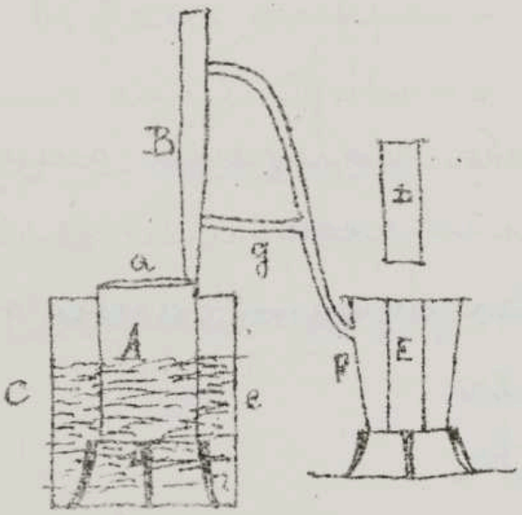
Способы получения. Способы получения аммиака тесно связаны с его химическими свойствами, поэтому описания их будут даны при рассмотрении этих свойств.

Физические свойства. Аммиак есть бесцветный газ, с сильным удушливым запахом; удельный вес его = 8,5 (H=1) или 0,59 (воздух=1). В воде аммиак растворяется в громадном количестве: 1 об. воды поглощает до 1000 об. его.

Аммиак легко сгущается в бесцветную жидкость (давлением в 7 атм. или охлаждением до –40° C). При испарении этот жидкий аммиак поглощает много тепла. На этом основано устройство снаряда Карре для искусственного приготовления льда.

Снаряд Карре состоит из двух толстых внутри сосудов A и F, соединенных трубкой B и герметически закрытых. Сосуд F кроме того

имеет посредине глубокую впадину E, куда должен ставиться полый цилиндр D. Все стенки этого снаряда отлиты из толстого кованого железа.



Для приготовления льда сосуд A, в котором находится крепкий водный раствор аммиака, подвергают нагреванию, ставя его на жаровню, или опуская в горячую воду. Тогда аммиак начинает сильно испаряться, пары эти переходят по трубке B в сосуд F и там сгущаются, вследствие высокого давления и сравнительно низкой температуры этой части. Когда в F соберется достаточно жидкого аммиака, то прекращают нагревание сосуда A и ставят его в чан с холодной водой; в пустоту же E помещают сосуд D, наполненный на ⅔ водой. Тогда пары аммиака, наполняющие весь снаряд, будут растворяться в воде сосуда A, поэтому образуется разреженное пространство и жидкий аммиак начнет испаряться из сосуда F. Испаряясь, он станет отни-

лать тепло отъ окружающихъ предметовъ; главнымъ образомъ отъ сосуда D съ водою и такъ энергично, что вода въ этомъ сосудѣ обращается въ ледъ.

Химическія свойства. Аммiакъ есть тѣло, при обыкновенныхъ условiяхъ довольно прочное: разлагается онъ только при сильномъ накаливанiи или при дѣйствiи индукцiонныхъ искръ. Онъ обладаетъ сродствомъ ко многимъ тѣламъ: напр. къ кислороду, къ галлоидамъ и ко всѣмъ кислотамъ. При соединенiи съ кислородомъ наблюдается даже явленiе горѣнiя, если только кислородъ взятъ чистый, а не въ видѣ атмосфернаго воздуха.

Эта сгораемость аммiака удобнѣе наблюдается при слѣдующемъ опытѣ.

Въ стаканъ наливаютъ немного крѣпкаго раствора аммiака и вносятъ туда раскаленную платиновую проволоку. Пары аммiака въ присутствiи платины начнутъ окисляться на счетъ кислорода воздуха, происходитъ ко горѣнiе; это доказывается тѣмъ, что проволока не потухаетъ, а раскаляется еще болѣе. Если затѣмъ пропустить черезъ аммiакъ струю кисло-

рода, помощью газоотводной трубки, то смесь аммиачных паров и кислорода, приходя в соприкосновение с раскаленной проволокой, станет взрываться. Поэтому будет гореть целый ряд вспышек, сопровождаемых пламенем.

Но самым замечательным свойством аммиака является способность его прямо соединяться с кислотами, образуя солеобразные соединения.

Так, например, если впустить в колбу по газоотводной трубке аммиак и хлористый водород, то колба моментально наполнится белыми парами нр соединения, так называемого, нашатыря:

$$NH_3 + HCl = NH_3HCl.$$

Так как это соединение аналогично по свойствам любому соединению хлора с металлом, напр. KCl, NaCl и пр. (хотя и различается по образованию

$$KHO + HCl = KCl + H_2O\Big),$$

то его пишут NH_4Cl, где группа NH_4 представляет собою как бы сложный металл. Подобное же соединение аммиак образует и с другими кислотами:

$$HNO_3 + NH_3 = (NH_4)NO_3$$ - азотно-аммиачная соль.

$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$ – серно-аммиачная соль.

Если сравнить вообще кислотные соединения аммиака съ солями металловъ, напр. натрія и въ особенности калія по ихъ физическимъ и химическимъ свойствамъ, то замѣтимъ большую аналогію, напр., какъ тѣ, такъ и другія соединенія кристаллизуются въ правильныхъ системахъ (въ кубахъ), большею частью легко растворяются въ водѣ, образуя безцвѣтныя жидкости; нерастворимыми являются для амміака только элементы: $(NH_4)_2P + Cl_6$ и винокаменнокислая соль $(NH_4)H_5C_4O_6$, но именно такія же соединенія нерастворимы и у калія. Для сравненія химическихъ свойствъ разсматриваемыхъ соединеній разсмотримъ отношеніе ихъ къ кислотамъ:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl \text{ и}$$

$$2NH_4Cl + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2HCl,$$

т. е. сѣрная кислота одинаково вытѣсняетъ соляную, какъ изъ поваренной соли, такъ и изъ нашатыря и сама соединяется съ оставшимися тѣми группами элементовъ.

Возьмемъ теперь отношенія къ основаніямъ

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$$

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Мы видим, что при действии гидрата окиси кальция на углекислые соли аммиака и калія, онъ, т. е. гидратъ окиси кальція, одинаково отнима-етъ отъ нихъ кислотный радикалъ, самъ соединя-ется съ нимъ и выпъсцется, поэтому въ 1-мъ слу-чаѣ – гидратъ окиси калія, а во второмъ – гидр-ратъ аммиака:

$$NH_4(HO) = NH_3 + H_2O,$$

какъ бы слѣдовало ожидать по аналогіи, не про-сто аммиакъ и вода. Эта разница, впрочемъ не-существенная, легко объясняется тѣмъ, что гидратъ аммиака (если только онъ существуетъ) представ-ляетъ собою тѣло весьма непрочное, распадаю-щееся при выдѣленіи на аммиакъ и воду; точно такой же фактъ наблюдается и у нѣкоторыхъ металловъ (какъ-то, у ртути, серебра), напр.

$$HgCl_2 + 2KHO = 2KCl + HgO + H_2O.$$

Такимъ образомъ соединенія аммиака съ кисло-тами носятъ вполнѣ характеръ солей металловъ, поэтому за сложнымъ радикаломъ (NH_4), который стоитъ въ этихъ соединеніяхъ на мѣстѣ метал-ла и вообще реагируетъ, какъ одноатомный ме-таллъ, признаютъ металлическій характеръ и

называют его „аммонием", а рассматриваемые соединения — солями аммония, напр. NH_4Cl — хлористый аммоний, $(NH_4)_2SO_4$ — сернистый аммоний и т. д.

Такое отождествление сложной группы аммония с металлами имеет чрезвычайно долю вероятности; оно подтверждается, напр. способностью аммония образовать с ртутью амальгаму.

(Амальгамой или сортирой называется сплав ртути с металлом или вообще, раствор металла в ртути). Эта амальгама сходна по свойствам с амальгамами других металлов, в особенности калиевой и натровой, отличается только своей непрочностью, легкой разлагаемостью на аммиак, водород и ртуть.

При допущении существования аммония (NH_4) можно рассматривать водный раствор аммиака, как гидрат аммония $(NH_4)HO$, т. е. как химическое соединение аммиака с водой. Такой взгляд подтверждается тем, что при растворении аммиака в воде температура смеси значительно повышается; кроме того,

вода при низкой температуре растворяет аммиак почти в таком количестве, какое требуется формулой, т. е. на 18 частей воды 17 частей 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 нагашенную известь, гасят ее водою, которой прибавляют столько, чтобы образовалась жидкая кашица и вносят туда куски нашатыря или его растворяют и нагревают. Тогда происходит реакция

$$2(NH_4)Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Для очищения выделяющегося аммиака его нельзя пропускать через сильную кислоту или хлористый кальций, так как он с ними реагирует, а нужно через твердый едкий калий или через негашенную известь.

Аммиак еще может образоваться прямым соединением водорода и азота, если они надо-

дятся в состоянии выделения, т.е. когда атомы их еще не связаны в молекулы. В подобных условиях они нападутся при реакции свинца цинка и азотной кислотой. Как известно, цинк будет вытеснять из кислоты водород:

$$2HNO_3 + Zn = Zn(NO_3)_2 + H_2$$

Этот водород действует на остающуюся массу азотной кислоты раскисляющим образом, т.е. отнимает кислород, требуемый для образования воды и поэтому переводит азотную кислоту в низшие степени окисления, как то, азотистую кислоту HNO_2, азотноватый ангидрид NO_2, окись и закись азота, например:

$$NHO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O$$

$$2HNO_3 + H_2 = 2NO_2 + 2H_2O.$$

До какой именно степени произойдет раскисление, это зависит от концентрации азотной кислоты, чем она ~~слабее~~ менее, тем менее полноценный окисел; при достаточно сильной азотной кислоте получается далее 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:

$$HNO_3 + NH_3 = (NH_4)NO_3,$$

так что в растворе в результате будут находиться две соли: $Zn(NO_3)_2$ и $(NH_4)NO_3$.

Подобным же образом аммиак образуется в природе, именно, при гнении органических, азотосодержащих веществ.

Гниение — это есть процесс, в котором, путем перемещения всех элементов их сложных органических соединений получаются тела простого состава, если при этом имеется свободный доступ воздуха, то преобразование сложных соединений в простые происходит посредством окисления их и в результате получается, главным образом, углекислота, вода и азотная кислота; если же приток воздуха был незначителен, то преобразование идет путем расщепления, или восстановления; в этом случае, в числе конечных продуктов, вместо азотной кислоты, получается аммиак.

Образование аммиака происходит всякий раз при встрече свободных азота и водорода в момент их выделения.

Аммиак образуется еще при сухой перегонке,

процесса, подобному во всех отношениях нашему.

Сухая перегонка состоит в том, что органические вещества подвергаются сильному нагреванию в закрытом пространстве, без доступа воздуха.

Этим процессом между прочим пользуются для получения светильного газа из дерева, каменного угля и других тел. Образующийся при этом аммиак считается вредною 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; её насыщают кислотами (HCl или H_2SO_4), выпаривают и таким образом получают аммиачные соли, которыми пользуются при различных производствах и лабораторных работах.

Амид или гидразин (N_2H_4)

Гидразин получен в 87-89 г. из одной органи-

ческой кислоты (триазоуксусной – CHN_2COHO) при нагрѣваніи съ водою или минеральными кислотами по уравненію:

$$CHN_2COHO + 2H_2O = \overset{\text{щавелевая кислота}}{(COHO)_2} + {}^{0}N_2H_4,$$

т. е. одинъ триазоуксусной кислоты вытѣсняется кислородомъ воды. Амидъ при этомъ получается въ видѣ соли; съ кислотами онъ даетъ очень прочныя соли типовъ $N_2H_4H_2SO_4$ и $N_2H_4\,2HCl$.

Соли легко кристаллизуются; въ кислыхъ растворахъ дѣйствуютъ, какъ сильные возстановители, выдѣляя азотъ; при накаливаніи даютъ амміачныя соли, азотъ и водородъ; съ азотисто-кислыми солями выдѣляютъ азотъ. На амидъ должно смотрѣть, какъ на вещество, относящееся къ амміаку такъ же, какъ перекись водорода относится къ водѣ. Вода, $H(OH)$, даетъ по законамъ замѣщеній ясно ожидаемое вещество $(OH)(OH)$, т. е. перекись водорода есть свободный остатокъ воды. Такъ амміакъ, $H(NH_2)$, образуетъ гидразинъ $(NH_2)(NH_2)$, т. е. свободный амміачный остатокъ NH_2, или амидъ.

Гидразинъ до сихъ поръ не полученъ отдѣльно, не уединенъ.

Азотистоводородная кислота, (N_3H).

Азотистоводородная кислота получается таким образом: сначала сухой аммиак пропускают над металлическим натрием

$$NH_3 + Na = NH_2Na + H,$$

затем, полученное вещество NH_2Na действуют закисью азота N_2O

$$NH_2Na + N_2O = N_3Na + H_2O,$$

на полученную натровую соль действуют разбавленной серной кислотой, тогда и получают раствор азотистоводородной кислоты в воде.

Азотистоводородная кислота очень непрочна; ея серебряная соль есть чрезвычайно взрывчатое вещество: достаточно одного миллиграмма ея, чтобы пробить очень толстую стенку; подобныя же взрывчатыя соединения представляют соли ея и с другими благородными металлами.

Гидроксиламин NH_3O или $NH_2(HO)$

Кроме аммиака известно еще водородное

соединение — гидроксиламин, который разлагается, как аммиак, в котором один атом водорода замещен водным остатком:

$$\overset{H}{\underset{H}{N}}\!-HO = NH_2(HO).$$

Но такой вывод не подтверждается его свойствами, где последнее неудобно, чтобы в нем заключался водный остаток.

Гидроксиламин получается таким образом: через смесь соляной кислоты и олова пропускают окись азота, тогда водород, образующийся от взаимодействия соляной кислоты и олова, действует в момент выделения на окись азота и образует с него гидроксиламин

$$NO + 3H = H_3NO,$$

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 азотнокислые, сернокислые и хлористое соединение; сам же он не был получен в свободном состоянии, хотя известен его водный раствор. Последний получается при действии едкого барита

на раствор сернокислой соли гидроксиламина:

$$Ba(OH)_2 + (NH_3O)_2H_2SO_4 = BaSO_4 + 2NH_3O + 2H_2O.$$

Нерастворимый сернокислый барий, $BaSO_4$, осядет, а гидроксиламин останется в растворе, из которого нельзя ни нагреванием, ни испарением выделить его без разрушения.

Соединения азота с кислородом.

Азот имеет пять кислородных соединений: ***закись азота N_2O, окись азота NO, азотистый ангидрид N_2O_3, азотноватый ангидрид NO_2, и азотный ангидрид N_2O_5.***

В ряду этих окислов, в молекуле которых на один атом азота приходится дробное число атомов кислорода, нигде соответствующие гидраты; так, для азотного ангидрида, N_2O_5, известен гидрат — азотная кислота: NHO_3 (по уравнению $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$), для азотистого ангидрида, $2\,N_2O_3$ — азотистая кислота, для закиси азота, N_2O, — азотноватистая кислота — HNO.

Все эти степени окисления способны при подходящих условиях легко отдавать свой кис-

хлором другими металлами, поэтому они представляют собою сильные окислители. Из окислов азота самым богатым в практическом и теоретическом отношении и самым постоянным соединением является азотная кислота; она и соли ея служат источниками для получения всех остальных окислов азота, поэтому мы с нея и начнем рассмотрение.

Азотная кислота HNO_3.

Азотная кислота, более известная в практике под названием селитряной кислоты или крепкой водки, встречается в природе в виде солей, которыя вообще называются селитрами (испорченное латинское sal nitri).

Условия образования и способы добывания азотной кислоты.

Азот, под влиянием электрическаго искра, способен прямо соединяться с кислородом (по Бертолле здесь образуется NO_2). Результатом этой реакции в присутствии воды всегда является азотная кислота.

Такое образование азотной кислоты идет постоянно в природе во время ряда отдельных 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 встречается там с другими солями и вступает с ними в двойной обмен, образуя азотно-кислые соли или селитры. Этим путем образуется в природе калиевая селитра, KNO_3 (так называемая, обыкновенная селитра); натриевая селитра, $NaNO_3$ (называемая кубической, также американской или английской, она образуется громадными залежами в Чили) и известковая селитра $Ca(NO_3)_2$.

Азотная кислота образуется также при окислении азотистых веществ при значительном доступе воздуха и в присутствии щелочей. На этом основании так называемая искусственная Селитряница. Там дело ведется так: берутся отбросы (например, содержимое выгребных ям, навоз), всегда содер-

ходящие органические азотистые вещества, перемешиваются с известью и держатся (чтобы придать массе рыхлость и тем облегчить доступ воздуха) и оставляются лежать несколько дней. Массу эту несколько раз перелопачивают, для того, чтобы процесс шел равномерно и от времени до времени делают пробы; наконец, когда убеждаются, что процесс кончен, т. е. азот органического вещества окислился в азотную кислоту и эта последняя соединилась с известью, тогда выщелачивают водой образовавшуюся известково-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 нерастворимая углекислая соль кальция, $CaCO_3$, а растворимую азотно калиевую соль, KNO_3, извлекают из раствора выпариванием или кристаллизацией, очищают и пускают в продажу. Из селитры можно получить уже и свободную азотную кислоту. Самый приготовления ее, как и всех других кислот, таков: на ее соли действуют другой кислотой, более энергичной. Из практики

действуют на чилийскую селитру разбавленной серной кислотой и операцию ведут в чугунной реторте. При низкой температуре реакция идет таким образом:

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = NaHSO_4 + HNO_3,$$

при высокой же иначе

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

в последнем случае улетучивается из селитры вся азотная кислота, но за то она частью разлагается при этой температуре:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Поэтому сначала ведут реакцию при низкой температуре, потом конец же увеличивают нагревание; тогда, ранее образовавшаяся, кислая серонатровая соль — $NaHSO_4$, реагирует с избытком селитры подобно серной кислоте, выделяя азотную кислоту:

$$NaHSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + NHO_3.$$

Из всех участвующих в реакции только летуча только одна азотная кислота, поэтому она собирается отдельно в приемник, по охлаждении паров ея.

Полученная этим путем перегонная азотная кислота нечиста; в ней находится при-

лись серной кислоты, превращенной в виде брызг и соляной.

Последняя образуется оттого, что в хлорной селитре находится всегда примесь хлорнокислого натра, который, под действием серной кислоты, выделяет соляную, только еще более летучее, чем азотная. Эти примеси можно удалить последовательным прибавлением азотнокислых бария и серебра (произойдет образование нерастворимых сернокислого бария и хлористого серебра), но не вполне. Поэтому, в лабораториях и аптекарь для получения чистой азотной кислоты находят более удобным сами приготовить ее из чистых материалов. Берут обыкновенно разбавленную серную кислоту и калийную селитру, которую легче, чем натровую, можно получить в чистом виде, (благодаря значительной разнице в коэффициентах растворимости их в холодной и горячей воде, отчего установке идет кристаллизация). Получающаяся азотная кислота будет содержать в примеси только окислы азота, образовавшиеся от разложения части азотной кислоты и воды. Воду можно уда-

лить, перегоняя эту азотную кислоту съ крѣпкой сѣрной кислотой, а окиси азота — пропуская нѣкоторое время сухого углекислаго газа, который ихъ механически вытѣснитъ.

Свойства. Чистая азотная кислота есть безцвѣтная жидкость, слабо дымящаяся на воздухѣ; удѣльный вѣсъ ея = 1,53. При охлажденіи до – 40° остывает въ кристаллическую массу. При нагрѣваніи, или отъ дѣйствія солнечнаго свѣта, она довольно легко, особенно въ безводномъ состояніи, претерпѣваетъ частичное разложеніе:

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Образующійся NO_2 растворяется въ азотной кислотѣ и сообщаетъ ей свой желтый, далѣе красный цвѣтъ (красная дымящаяся азотная кислота). Въ присутствіи же воды подобное разложеніе не имѣетъ мѣста. Поэтому азотная кислота, разбавленная водой, сохраняется гораздо лучше безводной. Азотная кислота кипитъ при 86° (собственно начинаетъ, потомъ что вскорѣ за тѣмъ температура повышается и доходитъ до 120°; при этой температурѣ перегоняется кислота постояннаго состава, удѣльнаго вѣса 1,41 и содержащая около 70% гидрата. Азотная кислота представля-

есть собою очень энергичное тело. Она действует окисляющим образом на все элементы, за исключением хлора, брома и благородных металлов: золота платины и спутников ея – иридія осмія и др. Металлоиды, как например іодъ, сера, фосфоръ, уголь — переводятся ею въ кислоты, а металлы въ окиси (нѣкоторые металлы, какъ-то серебро, медь, ртуть прямо растворяются въ ней, образуя соли). Многія низшія степени окисленія переводятся ею въ высшія, при этомъ сама азотная кислота разлагается и образуетъ низшія окиси азота (NO_2, NO). Вслѣдствіе этой окислительной способности она разрушаетъ многія органическія вещества, какъ-то бумагу, пробку, матеріи и даже кожу основательно. Иногда это разрушеніе идетъ такъ быстро, что сопровождается взрывомъ, напр. при приливаніи азотной кислоты къ терпентинному маслу, къ скипидару.

Азотная кислота одноосновна и способна давать съ основаніями одинъ рядъ солей. Соли ея всѣ растворимы въ водѣ, за исключеніемъ нѣкоторыхъ основныхъ (основною солью называется соединеніе средней соли съ основаніемъ, напр. $Cu.CO_3 . Cu(OH)_2$).

Изъ азотной кислоты можно получить азотный ангидридъ N_2O_5, черезъ отнятіе воды, дѣй-

ствием например фосфорного ангидрида:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

Это есть бесцветное кристаллическое тело, жадно соединяющееся с водой для образования азотной кислоты; оно весьма непрочно, существует только при низких температурах и уже при 30° распадается на азотноватый ангидрид и кислород.

Закись азота, (N_2O)

Закись азота есть низшая степень окисления азота. Оно получается при действии цинка на разбавленную азотную кислоту. Известно, что если азотная кислота будет сильно разложена, то образуется аммиак, но умеряя разложение, можно не доводить раскисление до конца; тогда будут образоваться различные окислы азота, в том числе и закись азота. В этом случае она получается нечистою, смешанною с окисью (NO) азота, с азотноватым ангидридом и с азотистым ангидридом, в чистом же виде ее можно получить прокаливанием сухой азотноаммиачной соли:

$$(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Свойства. Закись азота представляет со-

Бого бесцветный газ, без запаха, но с особым сладковатым вкусом; удельный вес его равен 22 (H=1), или 1,52 (воздух = 1). Под давлением 30 атмосфер при 0° (или при −88° при обыкновенном давлении) оно сгущается в бесцветную жидкость. Если эту жидкую закись азота заставить испариться под колоколом воздушного насоса, то температура понижается до −140° — это самая низкая температура, полученная искусственным путем. Если в закись азота опустить тлеющую лучину, то она ярко загорится в ней, также, как и в атмосфере кислорода, но отдельно еще больше тепла. Это зависит от того, что закись азота легко распадается, при незначительном нагревании, на азот и кислород и при этом это разложение происходит с выделением тепла, между тем как обыкновенно разложение сложных тел сопровождается поглощением тепла. Поэтому закись азота и тела, подобные ей (преимущественно бромистые, напр. окислы хлора и др.) называются эндотермическими телами, в отличие от обыкновенных экзотермических тел, т. е. выделяющих тепло при соединении и поглощающих при разложении.

Замечательно действие закиси азота на организм. При вдыхании ея она сначала действует опьяняющим образом, вызывая приятную галлюцинацию, что дало повод называть ее веселящим газом. Вслед за опьянением следует анестезия (потеря сознания), при чем сначала парализуются органы чувств. На этом основано употребление ея в медицине, вместо хлороформа, при различных операциях, преимущественно легких и непродолжительных, так как действие ея кратковременно; она особенно употребительна при зубных операциях.

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т
БИБЛИОТЕКА.
им. Н. Э. Баумана

Закись азота соответствует азотноватистая кислота (HNO), известная только в виде своих солей (с серебром, свинцом, медью, ртутью и Серебром). Если на раствор азотнонатриевой соли $NaNO_3$ действовать амальгамой натрия (которая действует, как и металлический натрий — выделяя водород из воды, но не так бурно, как натрий), то азотнонатриевая соль расщепляется до азотноватисто кислого натрия $NaNO$. Для очищения эту жидкость подкисляют уксусной кислотой и действуют азотнокислым серебром $AgNO_3$, тогда в осадок получается азот-

новатисто-кислое серебро $AgNO$ (или соль Деверса), тело желтого цвета, весьма прочное, распадающееся только при сильном накаливании на серебро и окись азота.

Если к азотноватистокислому серебру прибавить соляной кислоты, то выделится азотноватистая кислота в виде водного раствора; чистую не удалось получить.

Некоторые ученые, в числе коих и Бертоло, сомневаются в существовании азотноватистой кислоты, основываясь на том, что анализы азотноватисто-кислого серебра, произведенные Бертоло и самим Деверсом, дали числа, более подходящие к формуле $Ag_4N_4O_5$.

Но это можно объяснить тем, что соли окислов азота легко переходят один в другие; в данном случае, например, рядом с азотноватистокислым серебром находится и азотисто-серебряная соль ($AgNO_2$) и если на три частицы первой соли приходится одна частица второй:

$$3AgNO + AgNO_2 = Ag_4N_4O_5,$$

то и должны получиться числа, соответствующие формуле, данной Бертолло.

Окись азота
(NO)

Окись азота образуется при растворении железной, разбавленной азотной кислоты металлами, при чем некоторые из них, как например медь, ртуть, серебро дают почти исключительно окись азота

$$3Cu + 8NHO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Пока в приборе, где производят реакцию, будет находиться воздух до тех пор будет образоваться красный азотноватый ангидрид:

$$NO + O = NO_2,$$

но затем атмосфера делается все более и более безцветной. Окись азота всегда в этом случае содержит примесь азотноватого ангидрида, что узнается по окраске, или закись азота. Для очищения окиси азота пользуются легкой растворимостью азотноватого ангидрида в железном купоросе – $FeSO_4$, который, превращаясь зеленоватого цвета, делается отъ этого темнобурым; где примесей закиси азота не растворяется, а азотноватый ангидрид, если и растворяется, то отъ взаимодействия съ железным купоросом переходит в окись азота. При нагревании $FeSO_4$ и выделяется смесь NO.

свойства. Окись азота есть безцвѣтный газъ, безъ вкуса и запаха; удѣльный вѣсъ = 15 (H = 1) или 1,039 (воздухъ = 1). Она принадлежитъ къ числу постоянныхъ газовъ, именно, при обыкновенной температурѣ она не сжимается никакимъ давленіемъ, но при охлажденіи до −11° достаточно давленія въ 104 атмос.

Окись азота, приходя въ соприкосновеніе съ кислородомъ или воздухомъ, способна окисляться и образовать высшій окисель азота — азотноватый ангидридъ

$$NO + O = NO_2 .$$

Но она въ тоже время способна и сама окислять, такъ, она поддерживаетъ горѣніе, подобно закиси азота, но менѣе энергично и съ меньшимъ отдѣленіемъ тепла. Поэтому въ ней горитъ фосфоръ и накаленный уголь — тѣла, развивающія при горѣніи высокую температуру, необходимую для разложенія окиси азота; сѣра же не горитъ и тлѣющая лучина не загорается. Смѣсь окиси азота и водорода горитъ бѣлымъ пламенемъ, а смѣсь закиси азота и водорода взрываетъ, подобно гремучему газу.

Азотистый ангидрид (N_2O_3) и азотноватый ангидрид (NO_2)

Эти две степени окисления не только сходны между собою по химическим свойствам но и образуются обыкновенно одновременно. При этом они в высшей степени легко переходят одна в другой, например азотистый ангидрид при нагревании присоединяет кислород и превращается в азотноватый ангидрид:

$$N_2O_3 + O = 2NO_2$$

Наоборот, азотноватый ангидрид при взаимодействии с окисью азота дает азотистый ангидрид:

$$NO_2 + NO = N_2O_3.$$

Наконец, окись азота, окисляясь, дает не азотноватый ангидрид, но азотистый.

Оба ангидрида при обыкновенной температуре являются темноокрашенными парами, но в жидком виде азотистый ангидрид — синего цвета, а азотноватый — желтоватого.

Азотистый ангидрид N_2O_3 имеет обширное применение в практической органической химии, где он применяется при искусственном приготовлении красок. Его приготовляют различными способами, схема которых состоит в том, что на разбавленную азотную кислоту действуют веществами, способными отнимать только некоторое количество кислорода. Такими веществами являются крахмал, сахар, мышьяковый ангидрид As_2O_3 (продажный белый мышьяк). Происходящее при этом разложение азотной кислоты можно представить таким уравнением:

$$2HNO_3 - O_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

Выделяющийся азотистый ангидрид собирается в приемник в жидкого вида жидкость, кипящую при 0° (обыкновенно жидкий азотистый ангидрид получается с зеленым цветом от примеси того же образующегося азотноватого ангидрида)

Азотистый ангидрид растворяется в воде, образуя гидрат (синего цвета) азотистую кислоту HNO_2, в безводном состоянии не полученную.

Соли ее довольно прочны; из них употребляется в практике азотистокалиевая соль KNO_2, легко растворимая в воде. Она получается прокаливанием азотнокалиевой соли свинцом:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Известна также азотистосеребряная соль $AgNO_2$, трудно растворимая в воде.

Азотноватый ангидрид N_2O_4 образуется при окислении окиси азота вместе с азотистым ангидридом. Но есть реакции, где преимущественно образуется азотноватый ангидрид. Это, напр., прокаливание азотносвинцовой соли:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O.$$

Присутствие свободного кислорода очевидно не допускает образования азотистого ангидрида.

Азотноватый ангидрид при средней температуре представляет собою желтую жидкость, кипящую при 22°. При охлаждении ниже нуля она застывает в почти бесцветную кристаллическую массу. При постепенном поднятии температуры эта масса плавится и делается желтою; кипит же постепенно темнеет, при 42° образуются красные пары, которые также темнеют с увеличе-

нием температуры и при 150° дымится темнокрасного цвета и почти непрозрачными. Такое изменение цвета объясняется следующим образом: при низкой температуре (ниже 0°) азотноватый ангидрид имеет состав N_2O_4 и бесцветен; при высшей температуре, начиная с 0° он диссоциирует, распадаясь на более простая частица – NO_2. Это новое видоизменение чисто темнокрасного цвета. С повышением температура количество образовавшихся частиц состава NO_2 увеличивается, а вместе с этим увеличивается и чистота окраски и, наконец, при 150° все частицы имеют нормальный состав NO_2.

Такой взгляд подтверждается изменением плотности паров азотноватого ангидрида с повышением температура от – 46° (соответствует формуле N_2O_4) до +23 (соответствует формуле NO_2). Именно, исследование дало число 38 при температуре в 26° (значит около 20% сложенных частиц N_2O_4 подверглось распадению), а при 150° плотность получена была = 23.

Азотноватый ангидрид, как и все окислы азота, обладает сильно окислительными свойствами. При пропускании через воду он растворяется, образуя всегда азотную кислоту и другой окисел азота (какой –

Это зависит от количества воды и от температуры).

Группа – NO_2, является радикалом азотной кислоты $(HO)NO_2$. При прямом действии азотной кислоты на многие органические тела эта группа замещает в последних водород, отчего получаются, так называемые, нитротела; например, бензол C_6H_6 дает с азотной кислотой нитробензол $C_6H_5NO_2$; глицерин $C_3H_5O_3H_3$ – нитроглицерин – $C_3H_5(NO_2)_3O_3$. Но свободный азотноватый ангидрид NO_2 почти никогда не действует, как радикал азотной кислоты, хотя иногда и реагирует, как свободный элемент, например, соединяется с хлором под влиянием солнечного света, образуя хлорангидрид азотной кислоты (иначе – хлористый азотил)

$$2NO_2 + Cl_2 = 2NO_2Cl.$$

Царская водка
(aqua regis)

Царская водка не представляет собою химического соединения, а есть смесь одной весовой части крепкой дымящейся азотной кислоты и трех весовых частей крепкой соляной.

Название это было дано ей еще алхимиками вследствие ее особенного свойства — растворять, так называемые, благородные металлы: золото, платину и спутников ее. Такое действие царской водки имеет в основании следующее: азотная кислота реагирует в ней с соляной, окисляя ее водород в воду и выделяя хлор в свободном состоянии, а известно, что благородные металлы, хотя не способны реагировать ни с одной из известных кислот в отдельности, но могут прямо соединяться с хлором (также и с другими галлоидами), образуя растворимые соединения.

Следовательно, подобно царской водке, могут действовать и хлористый газ и хлорная вода, но первая имеет то преимущество, что в ней хлор находится в состоянии выделения.

Царская водка есть жидкость желтого цвета, выделяющая желтые пары, состоящие из смеси хлора с хлористым азотом $NOCl_2$ и хлорангидридом азотистой кислоты (иначе – хлористым нитрозилом) $NOCl$, образующимися одновременно с Cl.

$$4HNO_3 + 12\,HCl = 2NOCl_2 + 2NOCl + 8H_2O + 3Cl_2.$$

Последние два вещества легко распадаются с выделением свободного хлора.

Соединения азота с галоидами.

Азот способен косвенным путем давать соединения со всеми галоидами.

Эти соединения составлены по тому же типу, как и аммиак и представляют типа эндотермических, легко распадающихся со взрывом на свои составные части.

Из них лучше обыкновенно хлористый и иодистый азот.

Хлористый азот
(NCl_3)

Он образуется при пропускании хлора через теплый насыщенный раствор нашатыря:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

Тогда выделяются маслянистые тяжелые капли хлористого азота, которые, собравшись, образуют маслянистую желтоватую жидкость, с весьма острым запахом; удельный вес $e = 1,6$.

Хлористый азот чрезвычайно сильно взрывает, не только от нагревания, но и от соприкосновения с твердыми телами (с фосфором, терпентинным маслом, резиной и др.), а иногда даже без

вскипятили эфир прочь. Сила взрыва хлористого азота настолько велика, что от одной капли его пробивается толстая доска. Открывший его химик-Дюлонг, желая перенести его в реторту чтобы взрыва лишь несколько пальцев. Желая избавить другие от опасности, которую могло бы повлечь исследование этого тела, он умолчал о своем открытии. Но его доброе намерение не исполнилось: немного спустя хлористый азот случайно получил химик Дави и, не зная его взрывчатой способности, был сильно ранен.

Йодистый азот (NJ_3)

Он образуется замещением в аммиак водорода иодом. Для этого сливают вместе крепкий раствор аммиака и крепкий спиртовой раствор иода. Тогда образуется черно-бурый порошок, содержащий кроме NJ_3 и промежуточные степени замещения NHJ_2 и NH_2J. Его собирают на фильтр, промывают водою и, если нужно, то в сыром виде разделяют на части, переносят и пр.

Сухой же этот порошок взрывает от малейшего прикосновения (например, бумажкою пера).

Манипуляции с ним менее опасны, чем с хлористым азотом.

Фосфоръ
(P = 31)

Фосфоръ представляетъ одинъ изъ элементовъ, весьма распространенныхъ въ природѣ, но вслѣдствіе большого сродства къ кислороду онъ не встрѣчается въ свободномъ состояніи, а почти всегда въ соединеніяхъ съ кислородомъ въ видѣ солей фосфорной кислоты. Въ такомъ именно соединеніи фосфоръ находится въ почвѣ и вообще въ земныхъ веществахъ. Присутствіе его въ почвѣ имѣетъ весьма важное значеніе въ природѣ, такъ какъ ни одно растеніе не можетъ развиваться въ почвѣ, не содержащей фосфорной кислоты. Вмѣстѣ съ растеніями, въ которыхъ скопляются фосфорныя соединенія почвы уже въ видѣ сложныхъ органическихъ соединеній, эти послѣднія переходятъ въ организмъ животныхъ, въ которомъ и отлагаются эти вещества во многихъ случаяхъ въ большихъ количествахъ.

Такъ, главную составную часть костей составляетъ фосфорнокислая известковая соль $Ca_3(PO_4)_2$. Эта соль получается черезъ дѣйствіе водорода

трехосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 кальцием; для реакции нужно взять две частицы H_3PO_4, так как кальций двухвалентен:

$$2H_3PO_4 + 3Ca = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2,$$

от которой и зависит твердость костей.

В значительной части фосфора входит также и в состав мозгового и нервного вещества, а также крови. По замечанию Мантегацца процентное содержание фосфора в мозгу животного имеет прямое соотношение с мыслью, занимающим этих животных в ряду других по его интеллектуальным способностям.

Излишек фосфора, поставляемого с пищею в организм, а также фосфор, содержащийся в отработавшей крови, нервных веществ и др. выводится из организма с мочею в виде фосфорнокислого натро-аммония $HPONaNH_4O_4$.

В первый раз фосфор был извлечен Брандом в 1669 году при прокаливании остатка от испаренной мочи, причем получилось вещество, светящееся в темноте. Уже в средние века знали, что кости составляют более обильный источник фосфористых соединений. Так что в настоящее время весь получаемый фосфор

готовится преимущественно из этого материала. В костях фосфор содержится в виде фосфорнокислой извести, которая отлагается в них в форме особых крючков, переплетающихся между собою и образующих твердую массу; пространство между этими крючками проникает особым органическим аэотистым веществом, дающим клей и называемым оссеином.

В тех случаях, когда кости перерабатывают исключительно для получения фосфорнокислой соли, пренебрегая оссеином, их обжигают, при чем весь оссеин выгорает. Когда же хотят сохранить также и клей, то обливают кости хлористоводородной кислотой, которая растворяет фосфорнокислую, а клей остается нетронутым. При этом обыкновенно употребляют слабую, двух процентную кислоту. В раствор тогда получается хлористый кальций и кислая фосфорнокислая соль, а клей остается сохраняя форму кости, – 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 просто обжигают, тогда ос-

часть одна минеральная часть пр., содержащая 20% фосфорнокислевестковой соли $Ca_3(PO_4)_2$, смешанной с небольшим количеством других солей кальция – $(CaCO_3)$, магния и друг. Эту массу обрабатывают серной кислотой и тогда в растворе опять получается кислая фосфорнокислевестковая соль, при этом главная масса серной кислоты превращается в сернокислевестковую соль:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

При действии серной кислоты образующийся гипс получается в осадке и при испарении раствора остается кислая фосфорнокислевестковая соль; а при действии на кости соляной кислоты обр. образующиеся соли остаются в растворе, но при испарении кристаллизуется сначала фосфорнокислевестковая соль, а хлористый кальций, как соль очень легко растворимая, остается в маточном растворе:

Сущность получения фосфора из кислой-фосфорнокислевестковой соли состоит в накаливании ея с углем до белокалильного жара. При накаливании из кислой-фосфорнокислевестковой соли первоначально выделяется вода и как бы образуется соль метафосфорной кислоты:

$$Ca H_4 (PO_4)_2 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2 ,$$

потому, при дальнейшем увеличении температуры, образовавшаяся $Ca(PO_3)_2$ обнаруживает стремление перейти в первоначальную соль $Ca_3(PO_4)_2$, при чем здесь выделяется и свободный фосфорный ангидрид:

$$3Ca(PO_3)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2P_2O_5.$$

Этот фосфорный ангидрид восстановляется углем, образуя свободный фосфор и окись углерода:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO.$$

Так как фосфор превращается в пары при 290°, то сначала при ретортах, где производится прокаливание, выделяются пары воды, потом фосфора и окись углерода. Все эти летучие продукты отводятся, не прикасаясь с воздухом, в приемники с холодной водой; потом пары фосфора сгущаются в студенистую массу, а окись углерода улетучивается. Для очищения фосфор перетапливают под теплой водой, продавливают сквозь замшу и потом отливают в палочки, в виде которых он и встречается в продаже.

Фосфор сохраняют обыкновенно под водой,

такъ какъ на воздухѣ онъ легко окисляется. Всѣ манипуляціи съ фосфоромъ производятся также подъ водой и при этомъ его держатъ не руками, а щипцами, потому что достаточно теплоты человѣческаго тѣла, чтобы онъ загорѣлся.

Ожоги, производимые фосфоромъ, весьма мучительны, и рана глубока и опасна и очень медленно заживаетъ. Это происходитъ отъ того, что горящій фосфоръ расплавляется и проникаетъ въ кожу; загасить его водой нельзя, такъ какъ по удаленіи ея онъ снова загорается. Въ этомъ случаѣ достаточно полезно окунуть обожженное мѣсто въ растворъ азотно серебряной соли (спитсъ $AgNO_3$), тогда, несгорѣвшій еще фосфоръ, образуетъ нерастворимое соединеніе P_2Ag_3.

Свойства. Полученный указаннымъ способомъ фосфоръ и есть обыкновенный или бѣлый фосфоръ. Онъ представляетъ прозрачное, восковидное желтое тѣло, почти нерастворимое въ водѣ, легко претерпѣвающее измѣненія въ своемъ внѣшнемъ видѣ и свойствахъ отъ свѣта, нагрѣванія и дѣйствія фосфоръ вещества, 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 (въ октаэдрахъ и ромбоэдрахъ).

Обыкновенный фосфоръ представляетъ сильный ядъ; наименьшее количество его, введенное въ желудокъ или кровь (отъ 0,5 дг., до 2,0 дг.) дѣйствуетъ смертельно. Удѣльный вѣсъ его равенъ 1,83.

При обыкновенной температурѣ онъ мягокъ, какъ воскъ, на холоду же (при 0°) дѣлается хрупкимъ.

Плавится онъ при 44° и кипитъ при 290°, но испаряется и при обыкновенной температурѣ. Отъ дѣйствія солнечнаго свѣта онъ ослабѣваетъ, теряетъ прозрачность и покрывается бѣлой или красноватой корой.

На воздухѣ фосфоръ легко окисляется, отдавая большое количество тепла; при этомъ замѣчается характерный запахъ (озона) и выдѣленіе бѣлаго дыма, способнаго свѣтиться въ темнотѣ; свѣченіе это происходитъ въ парахъ, содержащихъ кислородъ, но замѣчательно то, что въ чистомъ

кислородъ свѣченіе бываетъ меньше, чѣмъ въ газѣ, содержащемъ только часть кислорода (напр. въ воздухѣ и пр.), или же его совсѣмъ не бываетъ. Свѣченіе также уменьшается при низкой температурѣ (отъ 0° до +20°) или сильнаго давленія. Это возможно объяснить слѣдующимъ образомъ: въ воздухѣ или въ разложенномъ кислородѣ при ~~сильномъ~~ окисленіи частицы фосфора отдѣляются въ видѣ паровъ отъ главнаго куска и потому теплота, развивающаяся при горѣніи ихъ, всецѣло идетъ на ихъ же накаливаніе, результатомъ чего является свѣченіе; — въ чистомъ же кислородѣ окисленіе идетъ на столько быстро, что частицы фосфора сгораютъ, не успѣвъ отдѣлиться отъ главнаго куска; поэтому теплота горѣнія передается этому куску, т.е. большей массѣ, сравнительно съ частицей и, слѣдовательно, свѣтовой эффектъ долженъ необходимо уменьшиться. Что фосфоръ въ мелкораздробленномъ состояніи весьма легко соединяется съ кислородомъ, т.е. горитъ, убѣждаетъ насъ слѣдующій опытъ: если мы опустимъ на мгновеніе полоску бумаги въ растворъ фосфора въ сѣроуглеродѣ, то по испареніи этого раствора бумажка загорится.

Фосфор, подобно сере и кислороду, является в нескольких аллотропических модификациях.

Кроме рассмотренного сейчас видоизменения фосфора существует значительно от него отличающееся красное видоизменение.

Красный фосфор, (называемый иногда аморфным, потому что в нем не видно кристаллического строения) образование которого замечается уже, когда обыкновенный фосфор остается долго под влиянием света; получается при многих реакциях, например, когда обыкновенный фосфор соединяется с хлором, бромом, иодом, кислородом, некоторая часть его переходит в красный фосфор. Красный фосфор представляет порошкообразное красно-бурое, непрозрачное вещество, удельного веса 2,14, с кислородом и другими телами уже не столь энергично соединяющееся.

Обыкновенный фосфор на воздухе довольно скоро соединяется с кислородом, красный же не окисляется вовсе при обыкновенной температуре и потому не светится на воздухе и сохраняется в виде порошка очень удобно. Он и от тре-

ніз не воспламеняется. Онъ уже не плавится при 44°. Превращаясь въ пары при 290° или 300°, онъ, по охлажденіи, снова переходитъ въ обыкновенный фосфоръ.

Красный фосфоръ не растворяется въ сѣроуглеродѣ и другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ, что даетъ возможность удалить изъ него подмѣсь обыкновеннаго фосфора который служитъ причиною нѣкоторой ядовитости краснаго фосфора вслѣдствіе образованія гигроскопической фосфорной кислоты. Онъ не ядовитъ, употребляется во многихъ случаяхъ, въ которыхъ обыкновенный фосфоръ неудобенъ.

Чтобы получить такой фосфоръ нужно держать обыкновенный фосфоръ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ при температурѣ 240 – 250°; очевидно, что это нужно производить въ атмосферѣ, не поддерживающей горѣнія, напр. въ азотѣ, углекислотѣ и пр.

Существованіе для фосфора различныхъ видоизмѣненій объясняется также, какъ и для серы, кислорода и другихъ тѣлъ, различнымъ содержаніемъ атомовъ въ его частицѣ при различныхъ температурахъ. Для серы подобное предположеніе

оправдывалось исследованием плотности его паров, которое доказало, что частица его до 700° состоит из 6 атомов, а свыше 700° сложные шестиатомные частицы диссоциируют, распадаясь на нормальные двуатомные; плотность же паров фосфора при низкой и высокой температурах, сколько то известно до сих пор, остается одна и та же. Дюма нашел ее при 313° равной 4,42, при 500° — 4,35; Мичерлих — 4,58; Дэви и Трост при 1040° — 4,5, а при 500° — 4,35. Вся эти определения показывают, что по отношению к воздуху плотность почти не меняется от 300° до 1040° и равна около 4,4. По отношению к водороду она равна 4,4. 14,4 = 63, а потому по формуле Жерара ($M = 2D$) соответствует частице в весе 126 и следовательно частица фосфора состоит из $\left(\frac{126}{31} = 4 \text{ приблизительно}\right)$ четырех атомов — P_4.

Вероятно и для фосфора будет замечено состояние P_2 и, судя по примеру серы, его надобно ждать для очень высокой температуры. По аналогии с серою, у фосфора можно допустить существование подобных же частиц в твердом виде, хотя точно определить количество заключа-

ходится в нем атомов, конечно, невозможно. Об этом можно судить только относительно, т.е. определить, у какого видоизменения частица более сложны и у какого менее сложны. Сравнивая удельные веса обоих видоизменений фосфора (белого 1,83 и красного 2,22) можно а priori сказать, что частица красного фосфора должна состоять из нескольких частиц белого. Самым же важным указанием для этого положения являются термохимические данные относительно горения обоих видоизменений фосфора в кислороде. Хотя продукт этого горения будет один и тот же для обоих видоизменений, но количества, развивающейся при этом теплоты, различны: 1 гр. белого фосфора развивает при горении круглым числом 6000 малых калорий, а один гр. красного — 5000 малых калорий. Но если красный фосфор при горении выделяет тепла на 1000 калорий менее против белого, то это показывает, что эти 1000 калорий потратились главным на внутреннюю работу частиц при образовании красного фосфора из белого, которое поэтому произошло уплотнением — соединением

нъсколькіе частицы послѣдняго въ одну частицу перваго.

Спектръ паровъ фосфора характеризуется двумя зелеными линіями; пламя водорода, выдѣляющагося изъ прибора, въ который брошены кусочки фосфора или неокисленныхъ соединеній фосфора, будетъ окрашено въ зеленый цвѣтъ. При переходѣ съ воздуха фосфоръ улетучивается, придавая образующимся парамъ свойство свѣтиться въ темнотѣ.

На этихъ двухъ свойствахъ фосфора основаны способы открытія его въ случаяхъ отравленія.

Въ химическомъ отношеніи фосфоръ является чрезвычайно энергичнымъ тѣломъ. Энергія эта особенно легко проявляется въ его обыкновенномъ видоизмѣненіи. Бѣлый фосфоръ прямо соединяется при обыкновенной температурѣ съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ и сѣрою; эти реакціи сопровождаются выдѣленіемъ тепла и свѣта. Кислородъ воздуха окисляетъ его при обыкновенной температурѣ, образуя фосфористый ангидридъ.

Воспламененіе фосфора происходитъ иногда и безъ нагрѣванія, само собою; въ большихъ кускахъ онъ, впрочемъ, рѣдко загорается, но въ

маленькие пламенем. Это происходит оттого, что теплота, развивающаяся при окислении частиц фосфора, распространяется на сравнительно малой поверхности и этим вызывает сильное повышение температуры, обуславливающее воспламенение фосфора.

На легкой воспламеняемости фосфора основано применение его в приготовлении спичек.

Масса на конце обыкновенных фосфорных спичек заключает в себе бурый фосфор, смешанный с веществами, легко отдающими свой кислород, каковы, например, перекись свинца PbO_2, бертолетовая соль, $KClO_3$ и др. Бурый фосфор для этой цели тщательно растирается под 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 и т. п.

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 момент отрыва части зернистой камедистой

оболочки) несколько разогреется — и этого достаточно, чтобы фосфор воспламенился и горький на счет кислорода подлежащие вещества. От него горение передается сере или смолистым веществу, а затем и дереву.

Другое видоизменение фосфора обладает гораздо меньшей энергией. Красный фосфор, хотя и соединяется с теми же телами как и белый и образует те же 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 белый, но требует нагревания до 250°, да и то воспламенение происходит тогда потому только, что красный фосфор превращается при этой температуре в белое видоизменение. На меньшей энергии красного фосфора основаны некоторые его применения. Например, в так называемые шведские или „безопасные" спички (не ядовитые и не способные загораться от случайного трения) употребляется красный фосфор, который помещается не на самые спички, а на особой пластинке, о которую прочу-

водится трение; на спичечную же головку находится горючая масса, воспламеняющаяся гораздо труднее фосфора; обыкновенно она состоит из смеси её сернистой сурьмы Sb_2S_3 с бертолетовой солью с прибавлением клея для скрепления. При чирканьи спичек о пластинку ряд частичек красного фосфора, подвергшийся трению, нагревается, превращается в белый и загорается.

Известно, что смесь бертолетовой соли с серою или (фос) сернистыми металлами при трении загорается и даже взрывает. Поэтому шведские спички можно зажечь и не о фосфорную пластинку; нужно только сильное трение о какую нибудь плотную поверхность, например, толстую бумагу, стекло и т. п.

Фосфор вообще способен прямо соединяться с некоторыми металлами, как-то, с калием, натрием, барием, кальцием, платиной, цинком, серебром и др. Некоторые из таких соединений образуются при действии фосфора на растворы металлических солей, как например Ag_3P, другие при накаливании металлических окислов в парах фосфора, или при накаливании смеси фосфористых со-

лей съ углемъ и металлами. Фосфористые металлы не представляютъ ни внѣшнихъ, ни химическихъ свойствъ солей, какія такъ ярко замѣчаются у хлористыхъ металловъ и довольно ясно у сѣрнистыхъ металловъ; напримѣръ соединенія фосфора съ металлами щелочной группы (калій, натрій) и щелочноземельныхъ (барій, стронцій, кальцій) очень легко разлагаются даже отъ дѣйствія воды и еще легче отъ дѣйствія кислотъ съ выдѣленіемъ фосфористыхъ водородовъ.

Соединенія фосфора съ водородомъ.

Фосфоръ образуетъ съ водородомъ три соединенія. Всѣ они обладаютъ стремленіемъ къ окисленію потому всѣ горючи.

Твердый фосфористый водородъ – P_2H_2 представляетъ желтый порошокъ, загорающійся при 160° или отъ удара. Мало изслѣдованъ.

Жидкий фосфористый водород PH_2 представляет бесцветную жидкость сильно преломляющую световые лучи и кипящую при 30°. При прикосновении съ воздухомъ жидкій фосфористый водородъ моментально загорается.

Пары, способные горѣть, какъ-то водородъ, газообразный фосфористый водородъ – PH_3 и др., насыщаясь его парами, пріобрѣтаютъ самовоспламеняемость на воздухѣ. Свойствами его объясняется существованіе блуждающихъ огней. Подъ этимъ именемъ подразумѣваютъ бѣлесоватые огоньки, перебѣгающіе съ мѣста на мѣсто – замѣчаемые иногда на болотахъ и на кладбищахъ, находящихся въ болотистой мѣстности. Эти огоньки, по всей вѣроятности, суть пламя паровъ жидкаго фосфористаго водорода, который образуется при нѣкоторыхъ условіяхъ изъ фосфористыхъ веществъ, находящихся въ трупахъ и другихъ органическихъ веществахъ – тѣлахъ. Нужно много случайностей, чтобы эти пары добрались до поверхности земли, не сгорѣвъ по дорогѣ. Поэтому важно, чтобы мѣстность была болотиста, т.е. чтобы поры ея были наполнены водой, а не воздухомъ. Но разъ пары

жидкаго фосфористаго водорода доберутся до поверхности земли, они загораются, встрѣчаясь съ воздухомъ; причемъ пламя это дуновеніемъ вѣтра можетъ переноситься съ мѣста на мѣсто. Обыкновенно пары жидкаго фосфористаго водорода быстро сгораютъ, но вслѣдъ за однимъ натурнымъ огонькомъ въ другомъ мѣстѣ является новый, поэтому кажется, что огоньки блуждаютъ въ разныхъ направленіяхъ.

Нѣкоторые физіологи отрицаютъ подобное объясненіе блуждающихъ огней, говоря, что въ процессѣ гніенія имѣетъ мѣсто окисленіе, а въ такомъ случаѣ фосфоръ долженъ былъ бы въ результатѣ получиться въ видѣ кислородныхъ соединеній, а не водородныхъ; но мы видѣли (именно при амміакѣ), что при гніеніи рядомъ съ окисленіемъ можетъ идти энергичное раскисленіе, особенно когда гніеніе идетъ безъ доступа воздуха; гніющіе же трупы и органическія тѣла подъ землею, пропитанной водой, находятся именно въ такихъ условіяхъ, и потому образованіе жидкаго фосфористаго водорода остается вѣнъ сомнѣнія.

. Газообразный фосфористый водород – PH_3 получается в довольно чистом виде действием воды, или соляной кислоты на фосфористый кальций – Ca_3P_2. Способ этот применяется редко в виду трудности получения чистого фосфористого кальция (вследствие этой трудности и сама формула его составлена гадательно) при этой формуле реакция должна бы идти так:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

Другой способ получения газообразного фосфористого водорода более удобен, но газообразный фосфористый водород получается не чистый, а в смеси с жидким фосфористым водородом. Этот способ состоит в нагревании белого фосфора с крепким насыщенным раствором едкого кали или натра; идут одновременно две реакции:

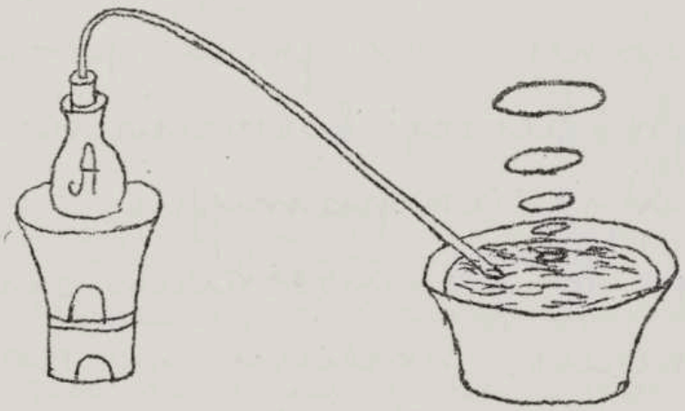
$$3KOH + 4P + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3 \quad \text{и}$$

$$2KOH + 3P + 2H_2O = 2KH_2PO_2 + PH_2.$$

Механизм этих реакций таков: фосфор окисляется на счет едкого кали и воды в одноосновную фосфорноватистую кислоту – H_3PO_2

которая соединяется съ калiемъ; иначе говоря, часть атомовъ фосфора присоединяетъ къ себѣ по частицѣ щелочи калiя и по водяному остатку изъ воды; оставшiеся изъ воды атомы водорода присоединяются къ нижнему атому фосфора.

Въ видѣ самовоспламенiя газообразнаго фосфористаго водорода опытъ ведутъ такимъ образомъ: въ колбу А бросаютъ нѣсколько кусковъ бѣлаго фосфора и закрываютъ плотно пробкой, сквозь которую проходитъ широкая изогнутая газоотводная трубка. Затѣмъ колбочку вмѣстѣ съ трубкой наполняютъ до верху растворомъ щелочи калiя и конецъ трубки погружаютъ въ горячую, выше точки плавленiя фосфора, воду. Выдѣляющiеся пузырьки смѣси жидкаго фосфористаго водорода и паровъ газообразнаго фосфористаго водорода, выходя на поверхность воды, загораются, образуя бѣлыя дымныя кольца. Широкая трубка и горячая вода



нужны для того, чтобы кусочки фосфора, попадающие обыкновенно в трубку, не могли засорить ея – и тѣмъ вызвать взрывъ колбы, весьма опасный при этомъ опытѣ.

Фосфористый водородъ представляетъ безцвѣтный газъ съ удѣльнымъ вѣсомъ, равнымъ 17 (H=1) или 1,185 (воздухъ=1). Онъ весьма ядовитъ. Въ чистомъ видѣ (т.е. безъ примѣси жидкаго фосфористаго водорода) онъ загорается только при ста градусахъ; дѣйствіемъ же окисляющихъ веществъ, образующихъ изъ него жидкій фосфористый водородъ, онъ дѣлается воспламеняющимся уже при средней температурѣ.

Фосфористый водородъ въ химическомъ отношеніи сходенъ съ амміакомъ, почему его называютъ иногда фосфорбяткомъ.

Онъ также имѣетъ слабо щелочныя свойства и способенъ сплачиваться съ нѣкоторыми кислотами и давать солеобразныя соединенія; напримѣръ онъ соединяется съ іодоводородомъ:

$$PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Полученное тѣло, называется іодистымъ фосфоніемъ, по аналогіи съ іодистымъ амміоніемъ NH_4J.

Это тело, как и все соли фосфорной, весьма не прочно, не вступает в двойной обмен с солями металлов и разлагается даже водою на иодоводород и газообразный фосфористый водород, что показывает, что стремление иодоводорода к растворению в воде сильнее его сродства к газообразному фосфористому водороду.

Соединение фосфора с галоидами.

Фосфор способен прямо соединяться со всеми галоидами, выделяя большое количество тепла и света и образуя следующие соединения.

тверд. PCl_5	тверд. PBr_5	——	газ. PJ_5
жидк. PCl_3	жидк. PBr_3	тверд. PJ_3	—
		тверд. PJ_2	—

Все эти соединения сходны между собою по химическим свойствам. По внешнему виду они располагаются так: низшие соединения хлора и брома — жидкости, а высшие — твердые тела. Соединения иода оба твердые тела;

соединений фтора — газ.

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 получается такимъ образомъ: на дно тубулатной реторты насыпаютъ слой песку (приблизительно въ одинъ сантиметръ толщиной), затѣмъ бросаютъ нѣсколько кусочковъ бѣлаго фосфора и наполняютъ всю реторту атмосферой медленно струящагося на фосфоръ газа (напр. угольнаго ангидрида). Затѣмъ пропускаютъ медленную струю хлора. При нагрѣваніи реторты фосфоръ горитъ, образуя трехлористый фосфоръ (Если хлоръ будетъ въ избыткѣ, то въ результатѣ получится пятихлористый фосфоръ, слой же песку придаетъ реакціи равномѣрность, а отсутствіе въ ретортѣ воздуха устраняетъ возможность окисленія фосфора)..

Получающійся трехлористый фосфоръ, какъ легучее, собирается въ пріемникѣ; онъ обыкн-

новенно получается нечистый, потому что трудно установить струю хлора правильную; в трехлористом фосфоре всегда содержится или часть свободного фосфора или некоторое количество пятихлористого фосфора. В последнем случае полученный продукт нагревают с белым фосфором, тогда весь пятихлористый фосфор переходит в треххлористый; избыток же свободного фосфора легко удалить отгонкой.

Чистый треххлористый фосфор сохраняют в запаянных сосудах.

Треххлористый фосфор представляет бесцветную прозрачную жидкость, весьма острого характерного запаха, вредно действующего на дыхательные сосуды, удельного веса 1,61; точка кипения 74°.

В влажном воздухе эта жидкость сильно дымит, водою она разлагается на хлороводород и фосфористую кислоту:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Пятихлористый фосфор PCl_5 — получается действием хлора на фосфор при ну-

быть хлора или, что все равно, обработыванием трехлористого фосфора хлором до насыщения. Другой способ получения состоит в пропускании хлора через раствор фосфора в сероуглероде, тогда осаждается нерастворимый в сероуглероде пятихлористый фосфор.

Он представляет собой белую кристаллическую массу, дымящуюся на воздухе. При нагревании пятихлористый фосфор возгоняется, т.е. улетучивается, не плавясь; собственно это только так кажется, а на самом деле при нагревании происходит разложение частиц пятихлористого фосфора на улетучивающиеся трехлористый фосфор и хлор, которые по охлаждении снова соединяются в пятихлористый фосфор. Это доказано исследованиями Вюрца и Кагура относительно плотности паров пятихлористого фосфора; она оказалась равной 52,1 (H=1), т.е. вдвое меньшей, чем следовало бы по формуле (104,2), а это и должно иметь место при частичном разложении пятихлористого фосфора; действительно, средняя плотность смеси равных объемов пятихлористого фосфора и хлора $\left(\frac{68,2+35,5}{2}=52,1\right)$ должна быть вдвое меньше плотности

неразложенных паров пятихлористого фосфора (равной 104,2). Кромѣ того, пары пятихлористаго фосфора, тѣла бѣлаго, 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 на влажномъ воздухѣ въ неплотно закупоренной склянкѣ, то реакція разложенія идетъ иначе:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl,$$

вмѣсто фосфорной кислоты получается другое тѣло — хлорокись фосфора или иначе: фосфорный окисихлоритъ: $POCl_3$.

Это есть безцвѣтная жидкость, дымящая на воздухѣ, кипящая при 110° и легко разлагающаяся водой.

Всѣ эти три тѣла — трехлористый фосфоръ, пятихлористый и фосфорный окисихлоритъ имѣютъ большое примѣненіе въ лабораторной практикѣ при полученіи различныхъ рода хлоропроизводныхъ, преимущественно отъ

органических соединений.

Как они реагируют с водой, так реагируют и со всеми телами, содержащими водные остатки, именно: они замещают водный остаток взятого соединения атомом хлора. Общий вид таких реакций для пятихлористого фосфора, чаще всего употребляющегося для этой цели, будет следующий:

$$PCl_5 + R(HO) = RCl + POCl_3 + HCl.$$

Для треххлористого фосфора — иной:

$$PCl_3 + 3R(HO) = 3RCl + H_3PO_3;$$

и, наконец, для хлорокиси фосфора

$$PCl_3O + 3R(HO) = 3RCl + H_3PO_4.$$

Здесь формулой $R(OH)$ обозначается всякое общее соединение, лишь бы оно содержало водный остаток; получаемые тела — RCl — называются вообще хлорпроизводными и бывают различны, смотря потому, что такое представляет собою R. Если R есть элемент, то RCl будет хлористое соединение. Если R — кислотный радикал, то RCl будет хлорпроизводная кислоты, или иначе — хлорьангидрид кислоты; если R спиртовой радикал, то RCl — хлорпроизводная спирта и т. д.

Бромистыя соединенія фосфора.

Они 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 сѣроуглеродѣ и растворъ брома осторожно приливаютъ къ раствору фосфора, а потомъ удаляютъ сѣроуглеродъ испареніемъ.

Трехбромистый фосфоръ PBr_3 – есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 175°, а

Пятибромистый фосфоръ PBr_5 – образуетъ желтоватые кристаллы, легко выдѣляющіе пары брома.

Іодистыя соединенія фосфора

сходны съ хлористыми и бромистыми, получаются, какъ бромистыя, только вмѣсто бѣлаго фосфора берется красный, чтобы избѣжать неравномѣрности реакціи и взрывовъ.

Пятіодистаго фосфора неизвѣстно.

Трехіодистый фосфоръ PI_3 – есть твердое кристаллическое тѣло краснаго цвѣта. При нагрѣваніи онъ выдѣляетъ часть іода въ видѣ

парова и образует двуиодистый фосфор PJ_2; являющийся в виде кристаллов красного цвета. Водою эти оба соединения также легко разлагаются.

Из фтористых соединений известно только одно — пятифтористый фосфор PFl_5, который получается двойным обменом пятихлористого фосфора с треххлористым мышьяком.

Он представляет собою бесцветный газ, еще мало обследованный.

Соединения фосфора с кислородом.

Не смотря на сходство в химическом отношении фосфора с азотом, ему соответствует меньшее число соединений с кислородом; так, в настоящее время хорошо известны и получены лишь два из них: P_2O_5 — фосфорный ангидрид и P_2O_3 фосфористый ангидрид, соответствующие N_2O_5 — азотному и N_2O_3 — азотистому ангидридам.

В 1889 году в журнале появилось сообщение о получении фосфорноватой окиси P_2O_4, соответствующей азотноватой N_2O_4; она получалась медленным сгоранием фосфора в чистом кислороде; при выпуске продукта горения на стекло осадки прозрачные кристаллы, анализ которых привел к заключению, что они должны быть состава P_2O_4; при действии на них воды они разлагаются, давая по одной частице фосфорной и фосфористой кислоты:

$$P_2O_4 + 3H_2O = PH_3O_4 + PH_3O_3.$$

Для фосфорного и фосфористого ангидридов известны гидраты: для фосфористого – H_3PO_3 – фосфористая кислота, а для фосфорного известны три гидрата: они образуются присоединением фосфорного ангидрида 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 пи-

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.

Первые два гидрата можно рассматривать 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 H_3PO_2, ангидрид которой неизвестен, но, по аналогии с азотом, должен существовать типа формулы P_2O.

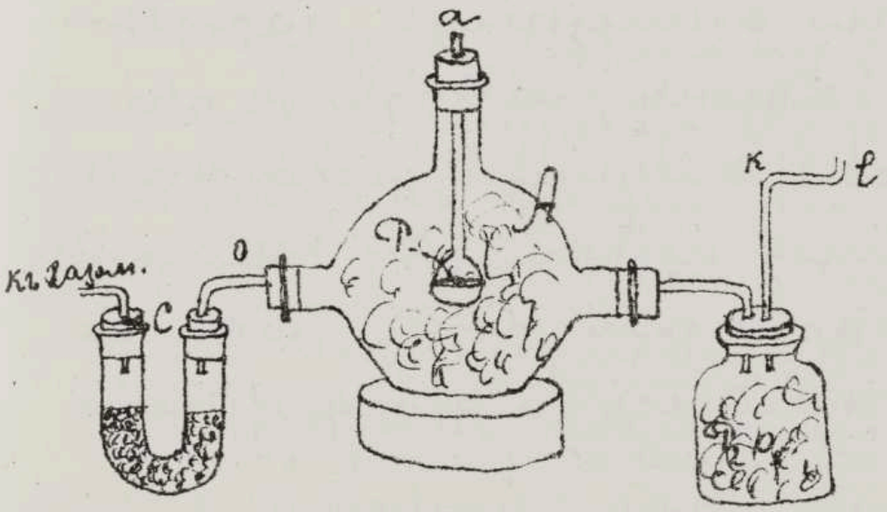
Все названные кислоты обладают различною степенью основности, так H_3PO_2 и HPO_3 — одноосновны, H_3PO_2 — двуосновна, H_3PO_4 — трех-

основна и $H_4P_2O_7$ — трехосновна.

Фосфорный ангидрид — (P_2O_5)

Фосфорный ангидрид образуется при горении фосфора в воздухе или в кислороде.

Так как он употребляется очень часто в лабораторной практике, то его приготовляют в лаборатории в большом количестве, пользуясь следующим прибором: сквозь горло большого стеклянного баллона A проведена вертикальная трубка a, закрывающаяся сверху пробкой; снизу к ней подвешена на платиновой проволоке фарфоровая чашечка b.



Двумя другими отверстиями баллон соединяется с одной стороны с газометром (он не помещен на рисунке) и U-образной трубкой c, а с другой

стороны съ пріемникомъ B.

Самое приготовленіе фосфорнаго ангидрида ведутъ такимъ образомъ: черезъ трубку a бросаютъ въ чашку b нѣсколько кусочковъ бѣлаго фосфора и зажигаютъ его прикосновеніемъ раскаленной проволоки; въ то же время пропускаютъ черезъ баллонъ помощью газометра, или аспиратора, струю воздуха (или кислорода), предварительно тщательно осушеннаго въ U-образной трубкѣ C, наполненной кусками пемзы, смоченной крѣпкой сѣрной кислотой.

Образующіеся при сгораніи фосфора бѣлые пары фосфорнаго ангидрида частью отекаютъ въ самый баллонъ, частью въ пріемникъ B. 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 объемистую бѣлоснѣжную массу, аморфную и рыхлую, неуплотнивающуюся при накачиваніи.

Онъ весьма жадно поглощаетъ влагу и

расплывается на воздухе. В холодной воде он растворяется с шипением, выделяя весьма большое количество тепла и образуя обыкновенно метафосфорную кислоту:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

Если же вода была нагрета, то в результате получается нормальный гидрат — ортофосфорная кислота:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4;$$

но и в этом случае сначала образуется метафосфорная кислота, переходящая при нагревании в орто-кислоту.

Благодаря сильному сродству к воде, фосфорный ангидрид является сильным обезвоживающим средством. Он отнимает воду как механически примешанную, так и химически присоединенную.

Примером последнего случая может служить получение помощью его ангидридов других кислот; так можно получить, например, серный ангидрид, азотный ангидрид и др.

Примером первого, служит употребление его для осушивания газов, где его действие бывает сильнее, чем хлористого кальция

или серной кислоты.

Это доказано опытами Бреннінуса: он взял газ, высушенный посредством многократного пропускания через хлористый кальций и, дойдя крышкой серной кислотой, заметил, что последняя удалила еще некоторое количество влаги, фосфорный же ангидрид был в состоянии удалить влагу даже из газа, высушенного серной кислотой, а известно, что один объем последней способен поглощать 27 объемов воды. Поэтому, фосфорный ангидрид употребляют при различных физических опытах над газами для того, чтобы узнать степень их обезвоженія (сухости)

С этою целью пропускают испытуемый газ через трубку, покрытую внутри тонким налетом фосфорного ангидрида. Если газ будет абсолютно сухой, то трубка эта цела и останется непрозрачно-белой. Если же газ содержит хоть немного влаги, то трубка покрывается прозрачными пятнами, или вся даже сделается прозрачной вследствіе растворенія фосфорного ангидрида.

Ортофосфорная кислота (H_3PO_4)

Ортофосфорную кислоту называют также просто фосфорной кислотой. Ее можно получить, кроме растворения фосфорного ангидрида в горячей воде, еще окислением белого фосфора разбавленной азотной кислотой; образующийся раствор выпаривают потом в платиновой чашке.

Сгущенная и охлажденная фосфорная кислота является в виде бесцветных прозрачных кристаллов, хорошо растворяющихся в воде и расплывающихся при стоянии на воздухе, от поглощения влаги, в густую жидкость с сильной кислой реакцией. Что касается ее химического характера, то она является трехосновной кислотой и ее структурная формула должна быть такова: $O=P\begin{matrix}-HO\\-HO\\-HO\end{matrix}$; но мы не можем считать эту формулу вполне достоверною, потому что, считая такую формулу, мы должны считать все водные остатки за совершенно тождественные в химическом отношении,

что 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 $PO(HO)(RO)(RO)$ имѣютъ среднюю реакцію и не способны разлагать даже уксуснокислыя соли, такъ что, для замѣщенія третьяго водянаго остатка, приходится употреблять щелочи.

Такое отношеніе водянаго остатка приводитъ насъ къ заключенію, что или структурная формула фосфорной кислоты иная, или же съ замѣщеніемъ водныхъ остатковъ падаетъ химическая энергія въ силу насыщенія части кислотности.

Это явленіе можно отнести, впрочемъ, къ общимъ, и подобное мы уже наблюдали въ примѣрѣ марганца, гдѣ два окисла одного и того же ряда являютъ свой постепенный переходъ отъ основанія въ кислоту; такъ что, вообще можно сказать, что если въ соединеніи вводятъ тѣло электроотрицательное, то водородъ будетъ пріобрѣтать болѣе кислотныя свойства и наоборотъ, если въ соединеніе входитъ тѣло

электроположительное, то водород будет принимать характер основания.

Если бы это рассуждение было вполне применимо и для данного случая, то реакция замещения водных остатков должна была бы идти, постепенно ослабевая, но так как на опыте было замечено, что первые два остатка замещаются с одинаковой энергией, какая дается сразу значительно падает, то это рассуждение применимо сюда лишь отчасти и явление остается только до некоторой степени объяснимым, — тем не менее факт существования средней соли позволяет считать ортофосфорную кислоту трехосновной. Как таковая, она способна давать с одноатомными металлами и три ряда солей, которым, для отличия, придают особые названия: однометаллический, двуметаллический и триметаллический, напр:

NaH_2PO_4 — однометаллический фосфорнокислый натр

Na_2HPO_4 — двуметаллический фосфорнокислый натр

$Ca_3(PO_4)_2$ — триметаллический фосфорнокислый кальций.

Соли ортофосфорной кислоты не ядовиты и имеют различные применения в технике

и медицине.

В лаборатории эта кислота находится обыкновенно в виде двуметаллического фосфорнокислого натра. Его получают насыщением раствора фосфорной кислоты углекислым натром Na_2CO_3 до тех пор, пока не наступит средняя реакция и не прекратится выделение углекислоты; реакция здесь такая:

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2.$$

Этим признаком руководятся только потому, чтобы не получить двуметаллического фосфорнокислого натра смешанным с избытком углекислого натра, а вовсе не из боязни получить трехметаллическую соль – Na_3PO_4. Хотя в двуметаллической соли – Na_2HPO_4 есть еще атом водорода, способный замещаться металлами, но кислотные свойства на столько слабы, что он не может выделяться на натрий из углекислого натра; для этого нужно уже основание – едкий натр – NaHO.

Для ортофосфорной кислоты характерны две соли. Одна из них, получающаяся замещением в ортокислоте всех водородов двумя металлами сразу, калием и аммонием, пред-

ставляет белый кристаллический осадок, нерастворимый в нейтральных жидкостях и называется - фосфорно-кислый аммиак - магнезия $(NH_4Mg)PO_4$.

Ввиду этой соли всегда определяется ортокислота в количественном анализе.

Другая эта соль, получаемая взаимодействием ортокислоты, или ея какие-нибудь солей, с азотно-кислым серебром, есть фосфорнокислое серебро Ag_3PO_4 Эта соль представляет желтый осадок и с помощью ея отличают в качественном анализе ортокислоту от мета- и пиро- кислот, которыя со азотнокислым серебром дают белые осадки.

Пирофосфорная кислота ($H_4P_2O_7$)

Она образуется при продолжительном нагревании ортофосфорной кислоты при температуре не высшей 240°, вследствие выделения последней двумя частицами одной частицы воды.

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7.$$

Пирофосфорная кислота представляет белую кристаллическую массу, легко растворимую в воде. В растворе при обыкновенной температуре она медленно

переходит в ортокислоту, при нагрывании-осе — весьма скоро.

Пирофосфорная кислота четырехосновна и дает со одноатомными металлами четыре ряда солей.

Четырехметаллические соли ея обнаруются прокаливанием двухметаллических солей ортофосфорной кислоты

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Они более постоянны, чем сама пирокислота и не изменяются при кипячении их растворов. Взаимодействием их с азотнокислым серебром получается белый порошковатый осадок $Ag_4P_2O_7$.

Метафосфорная Кислота (HPO_3)

Мета-кислота получается прокаливанием пиро или орто-кислот при температуре выше 240°. Она представляет стекловидную прозрачную массу; при нагревании она плавится, а при высокой температуре улетучивается без разложения.

Мета-кислота расплывается на воздухе и легко растворяется в воде. Свежий раствор свертывает яичный белок, чем она ясно отличается от орто и пиро-

кислоты, которые этого действия не производят. В водном растворе при обыкновенной температуре метафосфорная кислота довольно прочна, но при нагревании она снова переходит в ортокислоту.

Мета-кислота - одноосновна: $HPO_3 = \overset{O}{\underset{O}{\equiv}}P-OH$.

Соли ея получаются прокаливанием однометаллических солей ортокислоты, напр.

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O.$$

При кипячении их водных растворов соли переходят обратно в соли ортокислоты.

Азотнокислое серебро осаждает из растворов солей метакислоты белый студенистый осадок $AgPO_3$.

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 белого фосфора и пропускают медленную струю сухого воздуха; важно, чтобы они горели бледным беловатым пламенем (признак образования фосфористого

ангидрида, а не фосфорного).

Фосфористый ангидрид по внешнему виду сходен с фосфорным; он также представляет белый аморфный порошок, расплывающийся на воздухе и легко растворяющийся в воде с выделением тепла (меньшим, чем при растворении фосфорного ангидрида) 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 фосфорный ангидрид; при нагревании горит; иногда он и сам собою окисляется, но это бывает тогда, когда к нему были прикасаемы частицы несгоревшего фосфора.

Фосфористая кислота (H_3PO_3)

Ее можно получить, кроме растворения фосфористого ангидрида в воде, еще действием трехлористого фосфора на избыток воды

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Если же воды будет недостаточно, то трехлористый фосфор действует иным образом на

воду, а также и на образовавшиеся раньше частицы фосфористой кислоты, именно выделяет фосфористый ангидрид:

$$2PCl_3 + 3H_2O = P_2O_3 + 6HCl,$$

$$PCl_3 + H_3PO_3 = P_2O_3 + 3HCl.$$

Если полученные растворы фосфористой кислоты выпарить до густоты сиропа и потом охладить, то образуются кристаллы, легко в расплывающиеся на воздухе. Фосфористая кислота очень непрочна: при слабом нагревании и даже при обыкновенной температуре она переходит в ортo-кислоту:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Признаком начавшегося разложения служит появление характерного запаха газообразного фосфористого водорода.

Фосфористая кислота, не смотря на то, что имеет три атома водорода, является лишь двуосновной кислотой $H_3PO_3 = \begin{matrix} O \\ \| \\ H- \end{matrix} P \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$; значит предельное насыщение ея основаниями будут соли типа Na_2HPO_3.

Перейдем теперь к рассмотрению фосфорноватистой кислоты - H_3PO_2.

Фосфорноватистая кислота, (H_3PO_2)

Соли ея образуются, 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 ѣдкаго кали — гидратъ окиси барія — $Ba(HO)_2$, тогда получится въ результатѣ $Ba(H_2PO_2)_2$; изъ этой же соли легко удалить барій дѣйствіемъ сѣрной кислоты, образующей съ баріемъ нерастворимую соль; отфильтровавъ, получимъ растворъ свободной фосфорноватистой кислоты — H_3PO_2.

По удаленіи изъ раствора воды (испареніемъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса) получается безцвѣтная густая жидкость, способная при низкихъ температурахъ кристаллизоваться.

Фосфорноватистая кислота очень непрочна; при нагрѣваніи она переходитъ въ ортокислоту

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Стремленіе ея къ переходу въ ортокислоту настолько сильно, что она отнимаетъ для этого кислородъ у многихъ тѣлъ, напримѣръ, у сѣрной кислоты и

раскисляет ее въ сернистую кислоту и даже въ сер. Слѣдовательно она является сильнымъ раскисляющимъ средствомъ. Въ то же время фосфорноватистая кислота дѣйствуетъ и окисляющимъ образомъ. Посредствомъ ея можно получить даже водородное соединеніе металла, именно дѣйствіемъ фосфорноватистой кислоты на іодный купоросъ. Вмѣсто получится бурый осадокъ водородистой солиды CuH.

Изъ трехъ атомовъ водорода въ фосфорноватистой кислотѣ только одинъ способенъ замѣщаться металлами, поэтому она одноосновна: $H_3PO_2 = \overset{O=}{H-}\overset{H}{P}\overset{}{-}HO$.

Соли ея типа NaH_2PO_2; онѣ очень непрочны и въ водномъ растворѣ переходятъ въ соли ортофосфорной кислоты.

Мышьякъ
(As = 75)

Мышьякъ встрѣчается въ природѣ, какъ въ свободномъ состояніи — самородный мышьякъ, такъ и въ видѣ солей, своихъ соединеній, образующихъ слѣдующіе минералы: реальгаръ или сандараксъ (As_2S_2), аурипигментъ или оперментъ (As_2S_3), шейсовый кобальтъ ($CoAs_2$), купферникель ($NiAs$), мышьяковистый колчеданъ

($FeAsS$), белый мышьяк (As_2O_3) и многие другие.

Здесь указаны соединения, встречающиеся въ большомъ или меньшемъ значительномъ скопленіяхъ; въ малыхъ же, почти неуловимыхъ количествахъ, онъ является повсюду; слѣды его были открыты въ твердыхъ остаткахъ морской воды, въ минеральныхъ водахъ, въ каменномъ углѣ, въ почвѣ. Отто нашелъ его даже въ накипи чайника.

По поводу доказаннаго присутствія мышьяка въ почвѣ, въ судебной медицинѣ возникъ вопросъ: можно ли считать отравленіе доказаннымъ, если въ трупѣ, лежавшемъ нѣкоторое время въ землѣ, констатировано присутствіе мышьяка? Можетъ быть этотъ мышьякъ попалъ изъ почвы? Съ цѣлью этого разрѣшенія вопросовъ недавно были произведены слѣдующіе опыты: въ землю на различной глубинѣ клались разныя растворимыя соединенія мышьяка (напримѣръ, щелочныя соли мышьяковистой кислоты). Оказалось, что въ какой бы формѣ ни былъ внесенъ мышьякъ въ землю, онъ немедленно превращается тамъ въ нерастворимую же-лѣзисто-мышьяковистую кислоту, почему и не можетъ попасть въ трупъ изъ почвы.

Мышьяк в виде своих сернистых и кислородных соединений был известен еще в древния времена: так аристотель говорит о реальгаре (As_2S_2) называя его сандараком; Діоскорид употребляет даже имя „Арсеникон".

В элементарном виде мышьяк был получен впервые Шредером в 1694 году, затем Брандтом в 1733 году из мышьяковистой кислоты.

Добывание. Мышьяк получается фабричным путем из мышьяковистого колчедана $FeAsS$, для чего его последний накаливают в чугунных ретортах без доступа воздуха. Тогда происходит разложение:

$$FeAsS = FeS + As.$$

Из этих продуктов разложения FeS, как тяжелее летучее, остается в реторте; мышьяк возгоняется и оседает на стенках приемника в виде деревянных трубах — в виде зеркального серого и неблестящего порошка; в таком виде он содержит некоторые примеси (мышьяковистый ангидрид, сернистый мышьяк и др.), от которых его очищают вторичной возгонкой.

Относительно плотности паров мышьяк

показывает аномалию, подобную фосфору, – именно, плотность его паров = 150, так что по формуле Жерара ($M = 2D$) частица его состоит из четырех атомов – As_4.

Свойства. Чистый мышьяк по внешнему виду сродень с металлами. Он является в виде листоватой массы кристаллического сложения, с серо-стальным цветом и сильным металлическим блеском; удельный вес его = 5,7.

Мышьяк не имеет только одного свойства металла – ковкости, он на столько хрупок, что его можно истолочь в порошок.

При нагревании мышьяк улетучивается не плавясь, пары его имеют лимонно-желтый цвет; плотность их = 150 ($H = 1$), поэтому молекула парообразного мышьяка состоит из четырех атомов, как и молекула фосфора. По охлаждении паров получается прямо твердый мышьяк, в виде ромбоэдрических кристаллов блестящих.

На воздухе мышьяк медленно окисляется, покрываясь бурою корою. Нагретый, он загорается и горит голубоватым пламенем, образуя низшую степень окисления – мышьяковистый ан-

гидрид As_2O_3 (Вероятно сначала образуется мышьяковый ангидрид As_2O_5, который разлагается на As_2O_3 и O_2), выделяющийся в виде белого дыма с характерным чесночным запахом.

Мышьяк весьма энергично реагирует с галоидами, серою и многими металлами.

Соединения мышьяка с кислородом.

Для мышьяка, как и для фосфора, известны две степени окисления: мышьяковый, или мышьяковый ангидрид As_2O_5 и мышьяковистый ангидрид As_2O_3.

Первый дает, подобно фосфорному ангидриду, три гидрата, из которых самый прочный и лучше кристаллизованный, соответствует ортофосфорной кислоте – это мышьяковая кислота H_3AsO_4.

Гидрата, соответствующего мышьяковистому ангидриду, именно – мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 в свободном состоянии не получено, хотя известны ее соли.

Мышьяковистый ангидрид (As_2O_3)

Мышьяковистый ангидрид есть самое обыкновенное соединение мышьяка, часто встречающееся в обыденной окиси под названием бѣлаго мышьяка. Онъ народитъ обширное применение въ практикѣ и потому готовится въ большихъ количествахъ.

Встрѣчается, онъ встрѣчается въ природѣ и въ самородномъ состояніи, но рѣдко и въ малыхъ количествахъ.

Получается онъ прокаливаніемъ мышьяковистаго колчедана $FeAsS$ при доступѣ воздуха: тогда всѣ элементы мышьяковистаго колчедана окисляются и образуютъ одинъ мелкій продуктъ — окись желѣза Fe_2O_3 и два летучіе — сѣрнистый ангидридъ - SO_2 и мышьяковистый ангидридъ - As_2O_3; изъ послѣднихъ сѣрнистый ангидридъ улетаетъ съ продуктами горѣнія топлива, а мышьяковистый ангидридъ отлагается въ осадительныхъ камерахъ — широкихъ трубахъ — въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка. Для очищенія его подвергаютъ воз-

ричной водонкъ и тогда получаютъ мышьяковистый ангидридъ въ видѣ плотной стекловидной массы; кристаллическаго сложенія не замѣтно.

Свойства. Свѣжій мышьяковистый ангидридъ представляетъ безцвѣтную прозрачную стекловидную массу аморфнаго сложенія удѣльнаго вѣса = 3,78. При сохраненіи эта масса переходитъ въ кристаллическую массу, причемъ дѣлается непрозрачной, блѣднѣетъ и принимаетъ видъ фарфора.

Оба эти видоизмѣненія почти тождественны въ остальныхъ свойствахъ; разница только та, что при выдѣленіи кристалловъ As_2O_3 изъ раствора его стекловиднаго измѣненія въ крѣпкой соляной кислотѣ замѣчается довольно сильное свѣченіе, тогда какъ при кристаллизаціи фарфоровиднаго видоизмѣненія свѣченія не наблюдается.

При нагрѣваніи мышьяковистый ангидридъ возгоняется не плавясь. Плотность его паровъ = 198 ($H=1$), слѣдовательно формула частицы его въ газообразномъ состояніи будетъ — As_4O_6.

При охлаждении паров получается прямо твердый мышьяковистый ангидрид в виде кристаллов правильной системы — если охлаждение было быстро; или в виде ромбических призм — если оно было медленно.

Мышьяковистый ангидрид является одним из сильнейших ядов, на этом и основано его главное применение.

Он употребляется, в смеси с сахаром или мукой, для уничтожения различных вредных животных, как-то: мышей, крыс, а также случается, что он служит людям средством умышленных отравлений и самоубийств.

Действие мышьяковистого ангидрида на живой организм, проявляющееся, когда он будет введен в кровь или желудок, или даже в легкие, посредством вдыхания паров или пыли его, обусловливается раздражающим действием его на животные перепонки и ткани, с которыми он приходит в соприкосновение и парализующим влиянием на деятельность мозговых нервов. О степени ядовитости его можно судить по следующим приблизительным цифрам: прием мышьяковистого

анилрида в количеств от 0,1 до 0,25 грана причиняет обыкновенному человеку сильные воспалительные припадки, но не смертельны; прием в два грана причиняет смерть, но можно еще спасти противодействием; прием в 5 гр. безусловно смертелен.

Цифры эти, конечно, изменяются в зависимости от индивидуальных особенностей человека, как-то — крепости его организации и т. п.

Замечательно, что можно привыкнуть к сильнейшим ядам, так что даже сильные приемы его не будут приносить вреда.

В Тифлисе, в Гори (в Имеретии), где много мышьяковых руд, горные жители нарочно принимают его с некоторыми предосторожностями сначала грана два в неделю, постепенно увеличивая прием до 5 гран и утверждают, что это укрепляет их здоровье, придает им полноту и облегчает трудное хождение по горам. Большие же припадки они испытывают в тех случаях, когда слишком увлекаются.

Впрочем, употребление мышьяка вла-

мышьяковистый ангидрид немного растворим в воде. Раствор его обладает слабо кислой реакцией и способен реагировать со основаниями, давая соли, типа Na_3AsO_3. Поэтому в растворе мышьяковистого ангидрида предполагают существование мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, трехосновной, отличающейся этим от аналогичной ей фосфористой кислоты: H_3PO_3.

В свободном состоянии мышьяковистая кислота не получена, так как, при испарении раствора, из него выделяются кристаллы ангидрида, а не кислоты.

Соли мышьяковистой кислоты почти все нерастворимы в воде, за исключением солей щелочных металлов. Медные же соли имеют применение в красильной практике и главным образом в малярном деле, вследствие своего ярко-зеленого цвета и нерастворимости в воде; одна из них называется: зеленью Шееле, другая – швейнфуртского или

венскою зеленью. Составъ ихъ не установленъ; извѣстно лишь, что первая получается прямо вращодѣйствіемъ солей окиси мѣди и мышьяковистаго ангидрида; для полученія второй необходимо еще участіе въ реакціи уксусной кислоты.

Эти краски весьма ядовиты и требуютъ осторожности въ употребленіи, такъ какъ, кромѣ того, что отъ нанесенія, напримѣръ на обои или на матерію, отстаютъ отъ нихъ, обсыпаются — они могутъ въ нѣкоторыхъ условіяхъ давать и испаренія, содержащія мышьякъ. Именно, обои, примѣненныя обыкновенно къ отдѣлкѣ комнатъ крахмальнымъ клейстеромъ, въ которомъ легко можетъ произойти плѣсневое броженіе съ выдѣленіемъ водорода, при чемъ послѣдній, приходя въ соприкосновеніе въ моментъ выдѣленія съ мышьяковистыми красками возстановляетъ ихъ въ мышьяковистый водородъ, который и отравляетъ атмосферу комнаты.

Въ виду нерастворимости многихъ соединеній кислоты H_3AsO_3 — нѣкоторыя основанія

могут служить противоядиями при отравлении мышьяком, лишь бы они сами по себе не были вредны для животного организма.

Обыкновенно в случаях отравления мышьяковистым ангидридом дают сначала яичный белок (общее противоядие при всяких отравлениях), затем разболтанную в воде смесь свежеосажденного гидрата окиси железа — $Fe_2(OH)_6$ и не сильно прокаленной магнезии MgO (по Фрезениусу Германиса на 300 частей воды берется пять частей гидрата окиси железа и семь частей прокаленной магнезии), тогда мышьяковистый ангидрид образует соли, нерастворимые как в воде, так и в кислотах желудочного сока.

Мышьяковый ангидрид (As_2O_5)

Он получается прокаливанием кристаллов мышьяковой кислоты до красно-каштанового жара:

$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O$$

Это накаливание следует вести осторожно, так как получающийся As_2O_5 может лег-

ко при нагревании перейти в мышьяковистый ангидрид:

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

Мышьяковый ангидрид представляет собой бесцветную аморфную массу, расплывающуюся на воздухе, вследствие поглощения влаги и образования гидрата AsH_3O_4.

Мышьяковая кислота (H_3AsO_4)

Она получается окислением мышьяковистого ангидрида, например, посредством дымящей азотной кислоты. Мышьяковую кислоту можно получить этим путем в виде бесцветных кристаллов, расплывающихся на воздухе. При осторожном нагревании этих кристаллов образуются, последовательно пиромышьяковая кислота $H_4As_2O_7$ (при 140–180°) и метамышьяковая кислота $HAsO_3$ (при 200°; выше получится As_2O_5). Обе эти кислоты весьма непрочны и при растворении в воде тотчас же переходят в ортокислоту H_3O_4As.

Из этого уже видно, что мышьяковая кислота вполне аналогична фосфорной кислоте.

Кроме того она также растворима въ водѣ, обладаетъ кислой реакціей и трехосновна. Для нея также характерны соли — мышьяковистый аммiякъ-магнезiя $MgNH_4AsO_4$ и мышьяково-кислое серебро Ag_3AsO_4 (краснобурый осадокъ). Аналитически она отличается отъ фосфорной кислоты только своею непрочностью и способностью давать съ сѣроводородомъ осадокъ сѣрнистаго мышьяка. Мышьяковая кислота, а также и ея соли значительно менѣе ядовиты, чѣмъ мышьяковистый ангидридъ и его соединенiя. Человѣкъ отъ употребленiя ихъ помираетъ.

Соединенiя мышьяка съ водородомъ.

Съ водородомъ мышьякъ образуетъ не три соединенiя, какъ фосфоръ, а только одно — мышьяковистый водородъ AsH_3, сходное во многихъ отношенiяхъ съ газообразнымъ фосфористымъ водородомъ — PH_3, но и нѣсколько отличающееся отъ него совершенными отсутствiемъ признаковъ основанiя. Такое постепенное ослабленiе

свойств соединений этой группы с увеличением атомных весов элементов, в нее входящих, видно из следующего сравнения: аммиак обладает сильными основными свойствами, фосфин обладает или лишь в слабой степени, мышьяковистый водород их не проявляет, но есть соединения мышьяка, составленные по тому-же типу, как и мышьяковистый водород, это триметилмышьяк - арсин - $As(CH_3)_3$, (где CH_3 - метил, есть одноатомный радикал, равный водороду по электроположительности и способный замещать его), который обладает явно основными свойствами с меньшей степенью.

То же замечается и относительно прочности этих соединений: Аммиак - есть довольно прочное соединение, фосфин разлагается гораздо легче а мышьяковистый водород и сурьмянистый водород (SbH_3) - разлагаются очень легко.

Мышьяковистый водород (AsH_3)

Мышьяковистый водород образуется вообще всег-

да, когда водородъ, въ состояніи выдѣленія, приходитъ въ соприкосновеніе съ мышьякомъ.

Въ довольно чистомъ видѣ его получаютъ обыкновенно дѣйствіемъ соляной кислоты на сплавъ цинка съ большимъ количествомъ мышьяка.

Но мышьяковистый водородъ можно и иначе получить многими способами, напр. достаточно въ сосудъ, для добыванія водорода, гдѣ находится сѣрная кислота и цинкъ, внести какое бы-то ни было соединеніе мышьяка; тогда же начнется образованіе мышьяковистаго водорода.

Свойства. Мышьяковистый водородъ представляетъ собою безцвѣтный газъ съ характернымъ чесночнымъ запахомъ; удѣльный вѣсъ = 3,9 (H=1). Онъ чрезвычайно ядовитъ; даже малое количество его причиняетъ сильныя страданія, а сколько нибудь значительная подлитсь къ воздуху влечетъ за собою неминуемую смерть.

Открывшій его химикъ Ленсъ умеръ отъ того, что вдохнулъ нѣсколько пузырей его.

Онъ очень непроченъ и разлагается, напримѣръ при пропусканіи черезъ азотно-серебряную соль, при этомъ водородъ окисляется въ воду,

а мышьяк соединяется с серебром; этим путем узнают присутствие мышьяковистаго водорода в газах.

Подобно этому мышьяковистый водород разлагается при действии азотной кислоты и многих других тел.

Зажженный мышьяковистый водород горит на воздухе весьма характерным голубоватым пламенем, которое коптит подобно пламени обыкновенной свечи: если в него внести холодную фарфоровую пластинку, то на ней сейчас же появится бурое или черное пятно с металлическим блеском, состоящее из частичек мышьяка. Явление это происходит от того, что мышьяковистый водород частью разлагается при температуре, развиваемой его горением, а освободившаяся частица мышьяка и неуспевшая еще сгорить, оседают в виде копоти.

Такое разложение мышьяковистаго водорода происходит при пропускании его через накаленную стеклянную трубку, на чем основано устройство, так называемаго, прибора Мар-

ния, посредством которого можно открыть самые незначительные следы мышьяка до одной стотысячной грамма мышьяковистого ангидрида.

Легкость образования мышьяковистого водорода и также легкость, с которою он может быть открыт, имеют важное значение в судебной медицинской химии.

Мышьяковистый ангидрид, благодаря отсутствию заметного вкуса, нетяжело запаха, безцветности раствора, также вследствие легкости, с какой он попадает публике в руки (как яд для крыс), является удобным средством отравления. Свойства же мышьяковистого водорода дают верный и чувствительный способ доказательства его присутствия.

При судебных исследованиях поступают обыкновенно следующим образом. Берут внутренности трупа, как-то: стенки желудка, кишки и т. п. и кипятят их с азотной кислотой и бертолетовою солью. После кипячения жидкость охлаждают, фильтруют, разбавляют сильно водой и обрабатывают сероводородом.

Тогда мышьякъ, если только онъ былъ вмѣстѣ съ другими тѣлами, сходными съ нимъ по свойствамъ, отстаетъ. Этотъ осадокъ, содержащій весь мышьякъ въ концентрированномъ видѣ, растворяютъ въ царской водкѣ и испытываютъ въ приборѣ Марша. Тамъ открываютъ его присутствіе и собираютъ его, по возможности весь, въ видѣ пятенъ и зеркалъ (съ цѣлью полнаго отысканія мышьяка и дѣлаютъ въ трубкѣ нѣсколько сужеій) — собираютъ для того, чтобы произвести повторныя реакціи на мышьякъ и тѣмъ точно доказать его присутствіе, потому что аналогично мышьяку фрикціонируетъ и сурьма. Само собой разумѣется, что при этомъ испытаніи слѣдуетъ обратить особенное вниманіе на чистоту матеріаловъ, употребляемыхъ при приготовленіи водорода, такъ какъ обыкновенно сѣрная кислота и цинкъ не чисты и содержатъ мышьякъ.

Соединеніе мышьяка съ галоидами.

Мышьякъ, подобно фосфору, прямо соединяется со

всеми галоидами, но дает только трехгалоидные соединения, двух и пяти-галоидных соединений для него неизвестно. Эти соединения мышьяка аналогичны соответствующим фосфорным соединениям, также дымят на воздухе и разлагаются избытком воды.

Треххлористый мышьяк $AsCl_3$ (ядк) – бесцветная маслянистая жидкость, образуется при растворении мышьяковистого ангидрида или сернистого мышьяка в крепкой царской водке, в виде водного раствора с избытком соляной кислоты; вполне чистый разлагается водою по следующей формуле

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, легко улетучивающуюся. Весьма ядовит. С ними сходны по свойствам трехбромистый мышьяк – $AsBr_3$ и трехиодистый мышьяк AsI_3 – бесцветная жидкость.

Соединение мышьяка с серою.

Мышьяк дает с серою три соединения As_2S_2, As_2S_3 и As_2S_5; последние два соединения соответствуют двум

окислами мышьяка, а для первого неизвестно соответствующего кислородного соединения.

Все эти тела могут быть получены прямым соединением мышьяка с серою, именно, сплавлением их соответствующих пропорций.

Двусернистый мышьяк As_2S_2 встречается в природе в самородном состоянии в виде минерала реальгара. Он образует кристаллы красивого красного цвета; употребляется как краска, а также идет на приготовление сигнальных и ~~фей~~ фейерверочных огней. Смесь двух частей двусернистого мышьяка с 7 частями серы и с 24 частями калийной селитры называется индийским бенгальским огнем и горит ослепительным белым пламенем, заметным на далекие расстояния.

Трехсернистый мышьяк As_2S_3 — встречается в природе в виде минерала аргиментта и представляет собою золотисто-желтые блестящие кристаллы. Трехсернистый мышьяк получается в виде лимонно-желтого осадка при действии сероводорода на какие-бы то ни было растворимые соединения мышьяка, как мышьяковис-

тия, так и мышьяковая: если в растворе будет находиться соль мышьяковой кислоты, то она действием сероводорода восстановляется в соль мышьяковистой кислоты (на что указывает происходящее выделение серы)

$$K_3AsO_4 + H_2S = K_3AsO_3 + H_2O + S.$$

Соли же мышьяковистой кислоты реагируют так:

$$2K_3AsO_3 + 6H_2S = As_2S_3 + 6H_2O + 3K_2S.$$

Необходимо заметить, что осадок As_2S_3 действием сероводорода можно получить только из кислых растворов, т. е. не иначе как в присутствии свободной кислоты (хотя бы несколько капель соляной). Это основывается на том обстоятельстве, что хотя трехсернистый мышьяк нерастворим ни в воде, ни в слабых кислотах, но он легко растворяется в едких и углекислых щелочах, углекислых и особенно обильно в сернистых, например, в сернистом аммонии $(NH_4)_2S$.

Растворы трехсернистого мышьяка в щелочах обусловливаются образованием растворимых сульфосолей.

Сульфосолями (или тиосолями) называются тела, происходящие от обыкновенных солей через

замещений в них кислорода его аналогом серой, напр. K_3AsO_3 и K_3AsS_3.

Так как сульфосоли сродны по составу и реакциям с обыкновенными кислородными соединениями, то их можно рассматривать как соли таких кислот, в которых кислород замещен серой.

Такие кислоты называются сульфокислотами; в свободном состоянии неизвестны.

Образовать сульфосоли способен не один мышьяк, но имеют также многие элементы, как-то: сурьма, золото, платина, и др.

При взаимодействии трехсернистого мышьяка с сернистыми щелочами он реагирует подобно кислотным ангидридам при их действии на окиси металлов, т. е. прямо соединяется с ними и дает сульфосоли, напр.

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3$$

При реакции трехсернистого мышьяка с едкими и углекислыми щелочами происходит сначала образование сернистых щелочей, напр.

$$As_2S_3 + 6KHO = As_2O_3 + 3K_2S + 3H_2O,$$

которые затем со следующей частицей трехсернистого мышьяка дают сульфосоли; анало-

ватель но эти случаи сводятся к предыдущему.

Мышьяковистые сульфосоли щелочных металлов растворимы в воде, подобно мышьяковистым солям щелочных металлов, поэтому сероводородом и нельзя осадить трехсернистого мышьяка ни из нейтральных, ни из щелочных растворов, так как при реакции всегда образуются сернистые щелочи:

$$2Na_3AsO_3 + 6H_2S = As_2S_3 + 3Na_2S + 6H_2O.$$

Но из растворов подкисленных, т. е. в присутствии свободной кислоты — осаждение трехсернистого мышьяка произойдет, потому что сульфосоли разрушаются кислотами:

$$3K_3AsS_3 + 6HCl = 6KCl + As_2S_3 + 3H_2S.$$

Из уравнения видно, что при этом должна бы образоваться свободная сульфокислота, но она, подобно мышьяковистой кислоте (H_3AsO_3), на столько непрочна, что не может существовать при подобных условиях и распадается на сероводород и трехсернистый мышьяк.

Пятисернистый мышьяк As_2S_5 — соответствующий мышьяковому ангидриду As_2O_5, не образуется действием сероводорода на мышья-

ковокислых солей.

Он получается в виде светложелтого осадка при разложении кислотами сульфосолей, к соответствующих мышьяковой кислоте, напр.

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = 6\,NaCl + As_2S_5 + 3H_2S.$$

Такие соли образуются, когда трехсернистый мышьяк растворяется не в сернистых, а в многосернистых щелочах: $(NH_4)S$ или K_2S_2; при этом сначала трехсернистый мышьяк отнимает от многосернистой щелочи часть серы

$$As_2S_3 + 2K_2S_2 = As_2S_5 + 2K_2S,$$

а потом, получившийся пятисернистый мышьяк сплавляется с образовавшейся сернистой щелочью

$$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$$

Свойства трех и пятисернистого мышьяка очень важны и играют большую роль в качественном анализе.

Сурьма
(Sb = 122)

Сурьма хотя и не встречается в больших массах, но довольно распространена в природе. Она встречается как самородной,

так и в виде различных своих соединений, из которых самым распространенным и важным является сурьмяной блеск Sb_2S_3 или серая сурьмяная руда, минерал часто кристаллического сложения с металлическим блеском.

Эта сурьмяная руда была известна еще в древности. Диоскорид называет ее στίμμι, а Плиний — stibium. Она употреблялась тогда как наружное лекарство. Ею очень усердно занимались алхимики, и один из них — Василий Валентин в конце XV века — получил первый в свободном состоянии.

Добывание. Сурьму добывают обыкновенно заводским путем из серной руды (сурьмяного блеска) и для этого поступают двоякким образом. В первом способе железо отнимает серу

$$Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS,$$

и образовавшееся сернистое железо в виде шлака всплывает на верх, так что его не трудно удалить. По второму способу руду обжигают на воздухе, тогда сера выгорает, а сурьма окисляется

въ окись сурьмы. Образовавшуюся окись сурьмы прокаливаютъ съ углемъ, который возстановляетъ ее въ металлическую сурьму:

$$2Sb_2O_3 + 3C = 4Sb + 3CO_2$$

Свойства. Сурьма по физическимъ свойствамъ еще болѣе приближается къ металламъ, чѣмъ мышьякъ. По внѣшности она представляетъ металлъ синевато бѣлаго цвѣта, съ матовымъ кристаллическимъ и сильнымъ металлическимъ блескомъ; удѣльный вѣсъ $= 6{,}7$. Плавится она при 450° и при бѣломъ каленіи улетучивается. Ковкостью не обладаетъ и хрупка. При обыкновенной температурѣ сурьма не окисляется на воздухѣ, но накаленная горитъ синевато-бѣлымъ пламенемъ, развивая бѣлый дымъ окиси сурьмы Sb_2O_3. Подобно мышьяку и фосфору она прямо соединяется съ галоидами.

Разбавленныя кислоты соляная и сѣрная, на нее не дѣйствуютъ, азотная кислота окисляетъ ее въ метасурьмянную кислоту, $HSbO_3$, но не растворяетъ.

Металлическая сурьма употребляется въ практикѣ для приготовленія различныхъ сплавовъ, причемъ сурьма придаетъ сплавамъ вообще блескъ и эластичность.

Из этих сплавов важнейшим является типографский металл (4 части свинца и 1 часть сурьмы), употребляемый для отливки шрифта; он легкоплавок, хорошо отливается и, что очень важно, тверд и не мнется.

Еще употребителен британский металл (100 час. олова, 8 частей сурьмы, 2 части висмута и две части меди) похожий на серебро, употребляемый для изготовления столовых и чайных приборов.

Кислородные соединения сурьмы.

Сурьма образует с кислородом соединения, аналогичные фосфору и мышьяку, а именно – окись сурьмы Sb_2O_3 и сурьмяной ангидрид Sb_2O_5. В этих соединениях ясно обнаруживается переходный характер сурьмы, зависящий от ее большого атомного веса.

Хотя высший окисел сурьмы – сурьмяной ангидрид и обнаруживает явно кислотный характер, но низшая степень окисления сурьмы – окись сурьмы, приближается уже по свойствам к металлическим окислам: она соединяется с кислотами, образуя соли, т. е. реагирует, как основание, поэтому она и называется окисью, а не ангидридом, как As_2O_3 и P_2O_3

Кромѣ этихъ кислородныхъ соединеній сурьма имѣетъ еще одинъ окиселъ, стоящій въ промежуткѣ между окисью сурьмы и сурьмянымъ ангидридомъ, — это Sb_2O_4 (его формулу пишутъ такимъ именно образомъ, потомучто сурьма входитъ въ соединенія обыкновенно въ видѣ группы Sb_2; въ прочемъ иные удобряются ее и такъ $Sb_4O_8 = Sb_2O_3 + Sb_2O_5$, т.е. считаютъ это тѣло происходящимъ отъ соединенія окиси сурьмы съ сурьмянымъ ангидридомъ, реагирующихъ въ этомъ случаѣ, какъ основной окиселъ съ кислотнымъ ангидридомъ.

Окись сурьмы, Sb_2O_3, получается при горѣніи металлической сурьмы на воздухѣ. Кромѣ того она получается разложеніемъ хлористой сурьмы углекислыми щелочами.

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2.$$

Окись сурьмы есть бѣлый аморфный порошокъ, нерастворимый въ водѣ и слабыхъ минеральныхъ кислотахъ, но растворяющійся въ винной кислотѣ крѣпкой солянойъ, и особенно легко въ растворѣ такъ называемаго винаго камня, т.е. кислаго винно-кислаго калія $KH_5C_4O_6 = C_4H_4O_4(OH)(OK)$.

Въ послѣднемъ случаѣ раствореніе происходитъ вслѣдствіе образованія двойной соли черезъ замѣще-

ние сурьмой водорода свободного водного остатка в винном камне. Но замечательно, что водород здесь замещается не прямо сурьмой, как бы следовало ожидать а одноатомной группой (SbO), называемой стибилом:

$$2KH_5C_4O_6 + Sb_2O_3 = 2(SbO)KH_4C_4O_6 + H_2O$$

Въ видѣ стибила сурьма находится въ большинствѣ солей, въ которыхъ онѣ играетъ роль металла, такую его роль можно отчасти объяснить себѣ, сравнивъ формулы гидрата окиси сурьмы его и гидратовъ окисей металловъ:

$$Sb_2O_3 + H_2O = 2SbO(HO) \quad \text{и}$$
$$K_2O + H_2O = 2K(HO).$$

Вышеупомянутое соединеніе $(SbO)KH_4C_4O_6$ обладаетъ способностью возбуждать рвоту, почему и называется рвотнымъ камнемъ; онъ легко растворимъ въ водѣ и хорошо кристаллизуется; употребляется въ медицинѣ въ качествѣ рвотнаго.

Сурьмяной ангидридъ Sb_2O_5 получается осторожнымъ прокаливаніемъ какого нибудь гидрата его; онъ представляетъ бѣлую или жёлтоватую аморфную массу.

Сурьмяной ангидридъ имѣетъ два простыхъ гидрата, но ни одинъ изъ нихъ не соотвѣтствуетъ нор-

мальному гидрату — ортокислоте; такое соединение хотя и имеется, но мало исследовано, вследствие своей непрочности.

Гидраты эти суть — Метасурьмяная кислота, $HSbO_3$ и Пиросурьмяная кислота — $H_4Sb_2O_7$.

Метасурьмяная кислота $HSbO_3$, называется также прямо сурьмяной кислотой, получается при нагревании сурьмы с крепкой азотной кислотой. Она представляет собою белый аморфный порошок, нерастворимый в воде и азотной кислоте.

Сурьмяная кислота есть слабая одноосновная кислота, образующая труднорастворимые соли.

Пиросурьмяная кислота, $H_4Sb_2O_7$ получается разложением пятихлористой сурьмы избытком воды:

$$2SbCl_5 + 7H_2O = H_4Sb_2O_7 + 10HCl;$$

представляет белый порошок, нерастворимый в воде. Пиросурьмяная кислота четырехосновная; соли ея получаются при сплавлении каких-либо соединений сурьмы с содой и селитрой. Из солей ея важна: Кислая пиросурьмянонатровая соль $Na_2H_2Sb_2O_7$, представляющая белый кристаллический нерастворимый порошок.

Это почти единственная нерастворимая соль натрия, и потому она имеет важное значение для качественного анализа (соответствующая калиевая соль растворима), нужно только убедиться в кристалличности осадка, так как свободная кислота также дает и соли пиросурьмяной кислоты нерастворимый осадок (метасурьмяная кислота), но аморфного строения:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2HCl = 2HSbO_3 + 2KCl + H_2O.$$

Промежуточный окисел Sb_2O_4 получается при прокаливании на воздухе как окиси сурьмы, так и сурьмяного ангидрида; в первом случае происходит поглощение кислорода

$$Sb_2O_3 + O = Sb_2O_4,$$

а во последнем — выделение его:

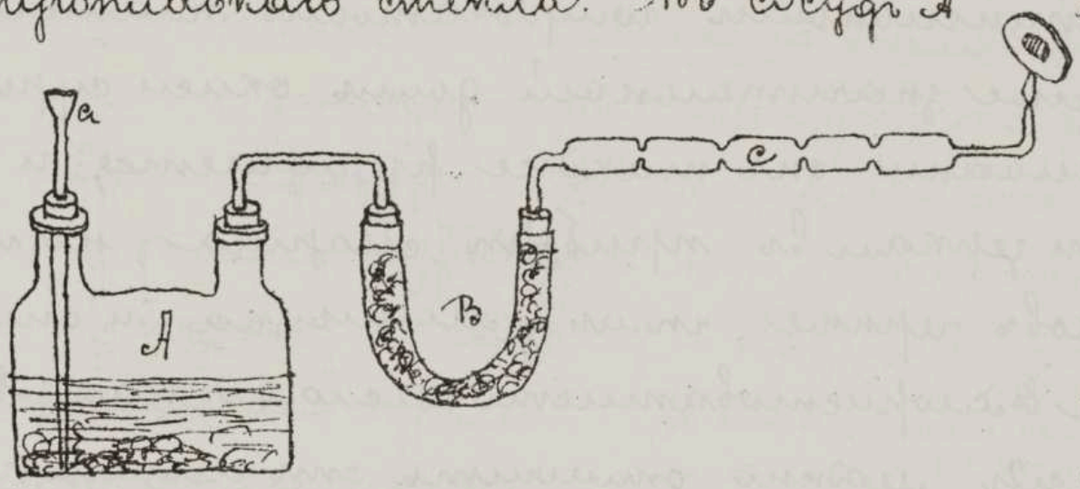
$$Sb_2O_5 = Sb_2O_4 + O.$$

Он представляет собою белый порошок, желтеющий при нагревании.

Соединение сурьмы с водородом

Сурьма дает с водородом одно соединение — сурьмянистый водород SbH_3, сходное во всех отношениях с мышьяковистым водородом.

Сурьмянистый водород получается аналогично мышьяковистому водороду в приборе Марша, который состоит из снаряда, для добывания водорода A, осушительной трубки с хлористым кальцием B, и длинной трубки C, с листами сложенной из тугоплавкого стекла. В сосуд A вносят сурьмяно-кислого цинка, и прибавляют мышьяковистой кислоты (в случае получения сурьмянистого водорода прибавляют сурьмянистой кислоты). Вскоре будет выделяться смесь водорода с мышьяковистым водородом или сурьмянистым. Если затем нагреть трубку C в каком нибудь месте, то протекающий через нагретое место мышьяковистый или сурьмянистый водород будет разлагаться и частица мышьяка или сурьмы отсядут в ближайшем следующем трубки и образуют там темно зеркальный налет. Выходящий из трубки газ зажигают; голубое окрашивание пламени и пятна, образующееся на внесенной в пла-



ля фарфоровой мастикъ Д, будутъ также указывать на присутствіе мышьяка.

Сурьмянистый водородъ представляетъ безцвѣтный газъ характернаго запаха. Зажженный, онъ горитъ на воздухѣ, какъ и мышьяковистый водородъ, но болѣе яркимъ и интенсивнымъ голубоватымъ пламенемъ, и разливаетъ болѣе значительный дымъ окиси сурьмы.

При накаливаніи онъ также разлагается и даетъ пятна и зеркало въ приборѣ Марша, но цвѣтъ этихъ налетовъ черные, чѣмъ у мышьяка и они не растворимы въ хлорнистоватистокисломъ натрѣ $NaClO$, чѣмъ ихъ можно отличить отъ мышьяковыхъ налетовъ.

Свойство сурьмянистаго водорода должно приниматъ во вниманіе при судебныхъ изслѣдованіяхъ, такъ какъ при случаяхъ отравленія часто употребляются для возбужденія рвоты сурьмяные препараты (рвотный камень), вслѣдствіе чего въ приборѣ Марша и зеркало можетъ образоваться и отъ одной только сурьмы. Поэтому то и необходимо поворочный анализъ этихъ налетовъ.

Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію соединеній сурьмы съ галоидами.

Соединения сурьмы с галоидами.

Сурьма прямо соединяется со всеми галоидами. С хлором и фтором она образует по два соединения: трефтористая сурьма и пятифтористая сурьма, и трехфтористая сурьма и пятихлористая. С бромом и иодом по одному — Трехбромистая сурьма и трехиодистая сурьма. Важнейшими являются хлористые соединения.

Треххлористая сурьма, ($SbCl_3$)

Трехфтористая сурьма, подобно трехфтористому фосфору, получается при пропускании медленной струи хлора над нагретой сурьмой. Удобнее ее получить растворением окиси сурьмы или сернистой сурьмы в крепкой соляной кислоте.

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

Тогда получается раствор трехлористой сурь-

лы в избыткѣ соляной кислоты, его выпариваютъ, а остатокъ прокаливаютъ.

Треххлористая сурьма представляетъ собою безцвѣтную кристаллическую массу, плавящуюся при 73° и перегоняющуюся при 220°. Водою (при дѣйствіи свободной соляной кислоты) она разлагается, выдѣляя бѣлый осадокъ такъ называемаго альгаротова порошка.

Составъ его различенъ и зависитъ отъ различныхъ условій, какъ то: отъ количества воды, температуры и пр.; но вообще онъ представляетъ соединеніе нѣсколькихъ частицъ окиси сурьмы, въ которыхъ нѣкоторое количество кислорода замѣщено хлоромъ. Обыкновенно принимаютъ такой составъ его: $Sb_2O_3 SbOCl$, т.е. считаютъ, что онъ есть соединеніе частицы окиси сурьмы съ частицею хлорокиси сурьмы $SbOCl$.

Чистая-же хлорь-окись сурьмы или сурьмяной окись-хлоритъ $SbOCl$ получается при разложеніи треххлористой сурьмы спиртомъ. Спиртъ, C_2H_6O, можно разсматривать какъ воду, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ спиртовымъ радикаломъ $HO(C_2H_5)$, и онъ реагируетъ въ этомъ случаѣ какъ вода, только реакція идетъ правильнѣй, въ-

одним направлением, тогда как в реакции с водой рядом с окись-хлоридом образуется и окись сурьмы.

Пятихлористая сурьма ($SbCl_5$)

Пятихлористая сурьма, подобно пятихлористому фосфору, образуется прямым соединением сурьмы и фтора при избытке последнего; или пропусканием фтора над треххлористой сурьмой. Она представляет собою летучую жидкость, которая при нагревании кипит и переходит, но постоянной точки кипения не имеет. С водою она реагирует, но при этом происходит полное разложение пятихлористой сурьмы с образованием пиросурьмяной кислоты.

Соединения сурьмы со серой

Сурьма образует со серой два соединения – трехсернистая сурьма – Sb_2S_3 и и пятисернистая сурьма, Sb_2S_5, аналогичные по свойствам с сернистыми соединениями мышьяка. Подобно послед-

ними они также растворимы в сернистый щелочи, образуя сульфосоли, которые под действием кислоты разрушаются.

Трехсернистая сурьма (Sb_2S_3)

Трехсернистая сурьма встречается в природе в виде темносерого сурьмяного блеска. Искусственно она получается в лаборатории действием сероводорода на растворимые соединения окиси сурьмы (в присутствии свободной кислоты) в виде оранжевого осадка. Разница в цвете природной и искусственной трехсернистой сурьмы зависит от различной степени раздробленности вещества; сам искусственную трехсернистую сурьму нагреть, то она сплавится в серую массу, вполне сходную с природной рудой.

Трехсернистая сурьма растворима в сернистый щелочи, а также в крепкой соляной кислоте (с образованием треххлористой сурьмы)

Пятисернистая сурьма (Sb_2S_5)

Образуется при действии сероводорода на под-

кислыми растворы сурьмяной кислоты. Въ болѣе чистомъ видѣ она получается разложеніемъ натровой сульфосоли ортосурьмяной кислоты Na_3SbS_4. Это соединеніе называется солью Шлиппе и его легко получить кипяченіемъ трехсѣрнистой 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 трехсѣрнистую сурьму. Она растворима въ крѣпкой соляной кислотѣ (съ образованіемъ трехлористой сурьмы и выдѣленіемъ сѣры) и въ сѣрнистыхъ щелочахъ.

Сѣрнистыя соединенія сурьмы, какъ и всѣ вообще ея соединенія, ядовиты въ значительной долѣ, въ малыхъ же количествахъ пятисѣрнистая сурьма съ пользою употребляется въ медицинской и ветеринарной практикѣ.

Физіологическія дѣйствія сѣрнистой сурьмы были изслѣдованы аптекаремъ-монахомъ Василіемъ Валентиномъ на разныхъ животныхъ, преимущественно на свиньяхъ. Когда онъ увидѣлъ, что употребленіе сѣрнистой сурьмы вызываетъ увеличеніе полноты, ожиреніе и вообще оказы-

вает благотворное вліяніе на животный организмъ, — онъ обратилъ на это вниманіе своихъ собратьевъ монаховъ. Но сърнистая сурьма на нѣкоторыхъ организмовъ оказала обратное дѣйствіе — многіе изъ нихъ умерли. Вслѣдствіе этого случая, гдѣ сурьма явилась ядомъ для монаховъ, она и получила названіе антимонъ (ἀντί μόναχον — противъ монаховъ).

Висмутъ.
(Bi = 208)

Висмутъ не принадлежитъ къ числу распространен. элементовъ. Онъ встрѣчается въ природѣ преимущественно или въ самородномъ видѣ, или въ видѣ висмутоваго блеска (Bi_2S_3).

Относительно величины атомнаго вѣса висмута существуетъ между учеными разногласіе: одни принимаютъ его равнымъ 210, другіе 209 и 208. Мы примемъ 208 — это число принадлежитъ бельгійскому академику Stas'у, работы котораго относительно опредѣленія атомныхъ вѣсовъ считаются и до сихъ поръ образцовой точности. Эти работы были имъ предприняты для повѣрки гипотезы

Прут'а, который принимал, что все атомные веса выражаются целыми числами без дробей, а уклонения, замечаемые в числах, определенных опытами, – есть результаты неточности определения. Эта гипотеза была очень заманчива; логическим выводом из нее являлось заключение, что все элементы – различные степени уплотнения одной и той же первичной материи, за которую Прут принимал водород, потому что он обладает наименьшим атомным весом и, кроме того, все остальные атомные веса суть кратные от него. Исследования-же Стаса доказали, что дроби в атомных весах вовсе не являются результатом ошибок, а имеют реальное значение; этим была опровергнута гипотеза Прута.

Здесь нужно заметить, что все числа, которыя мы принимали для атомных весов, округлены, в виду практических удобств. Например, точно висмут имеет атомный вес не 208, а 207,995.... Такая степень точности является достаточной для практических целей.

Открытие висмута приписывают Василию Валентину (в XV веке). Позднее висмут

сплавами съ другими элементами, особенно съ серой и только Лемери и Германъ окончательно установили его элементарную природу (въ 1700 г.).

Добываніе. Висмутъ получаютъ заводскимъ путемъ изъ висмутоваго блеска. Эту руду измельчаютъ и обжигаютъ на воздухѣ; образовавшуюся окись висмута возстановляютъ въ металлическій висмутъ прокаливаніемъ съ углемъ.

Свойства. Висмутъ представляетъ собой блестящій металлъ бѣлаго цвѣта съ легкимъ розовымъ оттѣнкомъ. Удѣльный вѣсъ его 9,9. Онъ обладаетъ нѣкоторою ковкостью и тягучестью. Плавится висмутъ при 267° и увеличивается при всякой температурѣ. При охлажденіи расплавленной массы онъ кристаллизуется въ ромбоэдръ. Кристаллы его получаются такимъ же образомъ, какъ и для серы.

При обыкновенной температурѣ висмутъ не измѣняется на воздухѣ; будучи накаленъ, онъ сгораетъ въ окись Bi_2O_3.

Въ соляной кислотѣ онъ не растворяется, но легко растворяется въ азотной. Въ кипящей сѣрной кислотѣ онъ превращается въ сѣрнокислую соль.

Висмут значительно отличается от прочих членов группы азота. Уже физические свойства самого висмута показывают явный металлический характер и это делается еще заметней при рассмотрении его соединений. Низший окисел висмута - окись висмута - вполне является основанием, а высший окисел - висмутовый ангидрид - лишь в слабой степени проявляет кислотный характер: он дает со щелочами весьма неопределенные соединения и вообще реагирует скорее как переходный металл, чем кислотный ангидрид. Затем висмут резко отличается от азота, фосфора, мышьяка и сурьмы своею неспособностью образовать водородное соединение, что является общим свойством металлов и резко отличает от металлоидов.

Такая большая разница в свойствах висмута и его аналогов - сурьмы, мышьяка, фосфора и азота зависит от значительной разницы в величине атомного веса его сравнительно с прочими элементами этой группы. Именно атомный вес висмута отличается от атомного веса сурьмы на 86, тогда как

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т
БИБЛИОТЕКА
им. Н. Э. Баумана

разность между атомными весами остальных элементов группы азота не превышает и 50.

Металлический висмут имеет значительное применение в технике, главным образом для приготовления сплавов. Его сплавы отличаются значительной легкоплавкостью: температура их плавления ниже температуры плавления каждого металла, в него входящего. Из них наиболее употребительны — металл Розе (2 части висмута, 1 часть свинца и 1 часть олова) плавящийся при 93°,7 С; затем металл Вуда (4 части висмута, 1 часть кадмия, 1 часть цинка и 2 части свинца) — плавящийся при 65° С.

Сплавы висмута употребляются для припоев и для приготовления предохранительных приборов для паровых котлов, а также в сплавах с тугоплавкими металлами в для определения высоких температур, как, например, кузнечных горнов, печей и т. п. Это делается таким образом, что приготовляют ряд сплавов с заранее определенной температурой плавления и таким образом составляют шкалу температур через каждые 10 или 20 градусов; для определения температура испытуемого источника тепла вносят в него эти

сплавы и по пр состоянию дымают о ней заключение.

Соединения висмута.

Висмут с кислородом дает два соединения - окись висмута, Bi_2O_3 и висмутовый ангидрид - Bi_2O_5, как и другие элементы группы азота.

Соединения высшего окисла, т.е. те соли, в которых висмут носит металлоидный характер, весьма непрочны и поэтому самое существование пр является сомнительным. Наоборот, соединения, соответствующие низшему окислу, напр. соли, образованные реакцией между окисью висмута и кислотами — более прочны и в таком виде встречаются обыкновенно в практике соединения висмута.

Вследствие малой энергичности окиси висмута, как основания, соли ея обладают стремлением превращаться в основные.

С водородом висмут не дает соединения. С галоидами он прямо соединяется, но дает соединения только такого типа: $BiCl_3$; соединений же, подобных, например, пятихлористой

сурьмы и пятихлористому фосфору, они не образуют; с серой дает также только одно соединение – сернистый висмут – Bi_2S_3.

Теперь рассмотрим важнейшие соединения висмута.

Висмутовый ангидрид (Bi_2O_5)

Висмутовый ангидрид получается следующим образом: окись висмута, Bi_2O_3, обливают щелочами, кипятят и пропускают хлор; тогда окись висмута окисляется в висмутовую кислоту; если полученный бурый осадок, представляющий, должно быть, щелочную соль висмутовой кислоты, промыть крепкой азотной кислотой и затем водой, то получается висмутовый ангидрид в виде крепкого красного осадка.

Окись висмута (Bi_2O_3)

Окись висмута образуется при горении висмута на воздухе; она также может быть получена прокаливанием гидрата висмута;

получаемого осаждением азотновисмутовой соли щелочами.

Окись висмута представляет собой аморфный желтый порошок, нерастворимый в воде, но легко растворимый в кислотах, с образованием солей висмута.

Окись висмута не имеет нормального гидрата $Bi(HO)_3$; при действии ионов щелочей на растворимые соли висмута, например, на азотновисмутовую соль, выделяется иногда гидрат окиси висмута состава $BiHO_2$ или $BiO(OH)$ в виде белого аморфного осадка.

Соли окиси висмута обыкновенно соответствуют или гидрату $Bi(HO)_3$ или $BiO(OH)$, т.е. они образуются замещением водорода в кислотах или трехатомным висмутом, как например азотновисмутовая[1] соль, сернокислый[2] висмут, или же содержат одновалентную группу $(BiO)_2$, соответствующей стибилу (SbO), как например - углекислый висмут - $(BiO_2)CO_3$.

---

1) $Bi(NO_3)_3$

2) $Bi_2(SO_4)_3$.

Азотновисмутовая соль, $Bi(NO_3)_3$

Азотновисмутовая соль получается растворением металлического висмута въ азотной кислотѣ. Она кристаллизуется большими прозрачными таблицами съ пятью частицами кристаллизационной воды. Въ чистой водѣ не растворима. Въ малому количествѣ воды и въ присутствіи кислоты она растворяется безъ измѣненія; при избыткѣ же воды растворъ мутится и выдѣляется бѣлый творожистый осадокъ основной азотновисмутовой соли $Bi(OH)_2NO_3$. Составъ ея можно представить себѣ, вообразивъ, что въ нормальномъ гидратѣ $Bi(HO)_3$ замѣщенъ только одинъ водный остатокъ кислотнымъ остаткомъ NO_3; (если бы были замѣщены всѣ три остатка группами NO_3, то получилась бы средняя соль $Bi(NO_3)_3$). Она употребляется въ медицинѣ и называется тамъ magisterium bismuthi.

Если нагрѣвать основную соль, то она теряетъ частицу воды и превращается въ соль другого состава – $(BiO)NO_3$, соотвѣтствующую обыкновенному гидрату. Поэтому основную соль

можно представить как соединение с кристаллизационной водой:

$$Bi(OH)_2NO_3 = (BiO)NO_3 . H_2O$$

Хлористый висмут ($BiCl_3$)

Хлористый висмут получается, если надъ висмутомъ пропускать хлоръ, или растворяя висмута въ царской водкѣ или крѣпкой соляной кислотѣ; представляетъ собою прозрачные кристаллы. По прилитіи воды растворъ мутнѣетъ и выдѣляетъ бѣлый кристаллическій осадокъ хлоръ-окиси висмута.

$$BiCl_3 + H_2O = BiClO + 2HCl.$$

Сѣрнистый висмутъ (Bi_2S_3)

Сѣрнистый висмутъ встрѣчается въ самородномъ состояніи въ видѣ висмутоваго блеска. Искусственно получается дѣйствіемъ сѣроводорода на растворы солей висмута въ видѣ чернаго осадка. Въ отличіе отъ сѣрнистаго мышьяка, As_2S_3 и сѣрнистой сурьмы, Sb_2S_3, они не растворяется въ сѣрнокислыхъ щелочахъ и не

образует сульфосоли, чем и представляется более металлический характер висмута, нежели у остальных членов этой группы. В соляной же кислоте и крепкой азотной сернистый висмут растворяется; при отпаривании раствора отд. выделяется в кристаллах, сходных с природными висмутовыми блеском.

Бор
(B или Bo = 11)

Элемент, к изучению свойств которого мы теперь приступаем, стоит, подобно водороду, особняком между металлоидами; так как у него нет таких аналогов, какими для азота являются фосфор, мышьяк, сурьма; для кислорода — сера и теллур; для хлора — бром, иод и фтор и т. д., то его нельзя строго отнести ни к одной из известных групп элементов.

Впрочем Менделеев в своей периодической системе ставит его в одну группу с алюминием, галлием и скандием; действительно, между бором и алюминием есть сходство, но очень слабое, выражающееся главным

образом лишь в том, что как алюминий и галлий, так и бор являются в своих соединениях элементами трехатомными, но такое же сродство есть и между бором и группой азота.

Гораздо более сродства представляет бор с элементами группы углерода (Углерод, C, кремний Si, олово Sn и свинец Pb), главным образом с кремнием, в своих свойствах, реакциях и соединениях (фтористых); но в то же время бор отличается от этой группы своею атомностью (группа углерода вся четырехатомна) и неполным водородным соединением.

Бор в природе встречается довольно часто в виде свободной борной кислоты и некоторых солей ея, преимущественно в виде натровой соли ея — буры ($B_4Na_2O_7$), но больших скоплений не образует.

В элементарном виде впервые бор был получен почти одновременно Гей-Люссаком и Тенаром во Франции и Дэви в Англии. Затем Берцелиус и позднее Сень-Клер-Девиль и Велер другим подробно свойства бора и его соединений.

Получение. Бор получается обыкновенно прокаливанием борного ангидрида B_2O_3 съ натріемъ въ закрытомъ тиглѣ. Тогда натрій возстановляетъ борный ангидридъ въ боръ, а самъ превращается въ окись натрія, Na_2O, которая соединяется съ избыткомъ борнаго ангидрида:

$$2B_2O_3 + Na_2O = B_4Na_2O_7,$$

образуя борнонатровую соль; образовавшійся боръ и распредѣляется въ этой соли.

Полученную массу обрабатываютъ теплой водой, затѣмъ слабыми кислотами, которыя растворяютъ борнонатровую соль, не дѣйствуя въ тоже время на боръ.

Свойства. Боръ является въ свободномъ состояніи въ двухъ видоизмѣненіяхъ: аморфномъ и кристаллическомъ.

Аморфный боръ, получающійся при только что описанномъ способѣ, представляетъ собою зеленовато-бурый порошокъ, аморфнаго строенія, въ водѣ нерастворимый, но окрашивающій ее въ эозиновый цвѣтъ. Слабыя кислоты (соляная же и крѣпкая) на него не дѣйствуютъ. Крѣпкія же сѣрная кислота и азотная окисляютъ его, при нагрѣваніи, въ борную кислоту.

На воздухе, при обыкновенной температуре, аморфный бор не изменяется, при накаливании же сгорает; продуктами этого горения являются, кроме борного ангидрида B_2O_3 и азотистый бор BN, потому что бор также легко соединяется прямо с азотом, как и кислородом. Бор прямо соединяется при накаливании также с металлами, серой и хлором.

Кристаллический бор выделяется при охлаждении раствора аморфного бора в расплавленном алюминии. Поэтому его легко получить тем же способом, как и аморфный бор, употребляя вместо натрия алюминий и прокаливая более долгое время при более высокой температуре. Необыкновенно употребляют другой способ: в тигель насыпают аморфного бора, утрамбовывают его и вставляют палочку алюминия; затем тигель этот замазывают и вставляют в другой тигель большего размеров, промежуток засыпают углем, замазывают крышку тигля и долго время прокаливают. По охлаждении расплавленного алюминия, на его поверхности выделяются кристаллы бора; их можно полу-

чить отдельно, удаляя алюминий растворением въ крѣпкой соляной кислотѣ и измочаръ.

Полученный такимъ образомъ кристаллическій боръ представляетъ мелкіе кристаллы квадратной системы; они окрашены въ желтый цвѣтъ, подобный цвѣту меда, не вполнѣ прозрачны; но просвѣчиваютъ по краямъ; неизвѣстно точно, отчего зависитъ непрозрачность и окраска кристалловъ — есть-ли это слѣдствіе примѣси или представляетъ характерную особенность кристалловъ.

Изслѣдованія осторожныя эдементовъ боридъ кристалловъ покажутъ, что они во многомъ сродны съ алмазомъ, что дало поводъ назвать ихъ борными кристаллами. Именно, они, подобно алмазу, обладаютъ сильнымъ блескомъ, большою преломляемостью; затѣмъ также индеферентно относятся къ дѣйствію кислотъ; наконецъ, даже твердость ихъ почти не уступаетъ твердости алмаза (она по скалѣ твердости стоитъ между 9 и 10 — корундомъ и алмазомъ).

Аналогія бора съ углеродомъ, замѣчаемая при сравненіи кристаллическаго бора съ алмазомъ, проявляется и во многихъ другихъ отношеніи-

яр. Такъ, мы увидимъ при углеродѣ, что его энергія, какъ и бора увеличивается съ повышеніемъ температуры; при обыкновенной температурѣ эти тѣла совершенно индифферентны, при высокой же — одинъ изъ самыхъ энергичныхъ.

Затѣмъ углеродъ, какъ аморфный, такъ и кристаллическій (графитъ) удалось получить совершенно тѣми-же пріемами, какъ аморфный, какъ аморфный, такъ и кристаллическій боръ. Подобная же аналогія можетъ быть проведена и относительно бора и кремнія.

Соединенія бора съ галоидами.

Боръ прямо соединяется съ галоидами, образуя соединенія хлористый боръ, BCl_3, бромистый боръ, BBr_3 и фтористый боръ, BFl_3; іодистаго соединенія неизвѣстно.

Хлористый боръ. (BCl_3)

Хлористый боръ образуется при горѣніи ма-

каленного аморфного бора в струе хлора. Но его можно получить и другим способом, интересным в том отношении, что так получаются хлористые соединения многих трудно возгоняющихся элементов (кремния, урана, циркония и др.) прямо из их окислов.

Он состоит в том, что хлорам действуют на накаленную смесь угля с борным ангидридом.

Борный ангидрид прямо углем не восстанавливается, но присутствие хлора, который имеет сильное сродство к свободному бору, производит выделение энергии и поэтому такая реакция может иметь место; значит сначала уголь восстановляет борный ангидрид:

$$2B_2O_3 + 3C = 4B + 3CO_2,$$

а затем бор соединяется с хлором.

$$B + 3Cl = BCl_3.$$

Здесь употребляют особый практический прием: к смеси борного ангидрида с углем прибавляют жидкого органического вещества (растительного масла, клею, патоки, гуммиарабика) настолько, чтобы образова-

лось тесто; из него скатывают шарики и их слегка прокаливают в закрытом тигле. Большая часть органического вещества сгорит, но много его останется и в виде угля, который будет находиться во всех порах, куда только может проникнуть органическое вещество; таким образом достигается тесное соприкосновение борного ангидрида с углем.

Приготовленную таким образом смесь борного ангидрида с углем вносят в фарфоровую трубку, которую нагревают до красного каления и в которую пропускают хлор, — тогда в охлаждаемом приемнике собирается жидкий хлористый бор.

Хлористый бор представляет собою бесцветную жидкость, легко летучую (при 18°). На воздухе она дымит и водою разлагается:

$$BCl_3 + 3H_2O = BH_3O_3 + 3HCl.$$

Фтористый бор (BFl_3)

Фтористый бор, сходный по своим свойствам с фтористым кремнием, $SiFl_4$, получается при нагревании фтористого кальция

и борного ангидрида с серной кислотой; сначала происходит образование фтороводорода, HFl, а потом он реагирует с борным ангидридом; вместе это выражается уравнением:

$$3CaFl_2 + 3H_2SO_4 + B_2O_3 = 3CaSO_4 + 2BFl_3 + 3H_2O.$$

Фтористый бор представляет бесцветный газ, обугливающий органические вещества и дымящийся на воздухе. Водою он разлагается несколько иначе, чем хлористый бор, именно

$$4BFl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBFl_4,$$

следовательно вместе с борной кислотой, H_3BO_3, выделяется не галоидоводородная кислота, как было при хлористом боре, а особое соединение, называемое борофтористоводородною кислотой и представляющее собой как бы соединение фтористого бора с фтороводородной кислотой. Эта кислота известна не только в водном растворе, но и в виде своих солей.

Соединение бора с кислородом.

Бор с кислородом дает только одно соединение — борный ангидрид B_2O_3, которому со-

отвечает гидрат – борная кислота H_3BO_3 или $B(OH)_3$. Эти соединения самые важные из всех соединений бора.

Борная кислота, $B(OH)_3$

Борная кислота встречается в природе в виде своей натровой соли тинкала или буры (в Тибете), также и в свободном состоянии. Во многих вулканических местностях (особенно в провинции Тоскана в Италии), где есть, однако, действующие вулканы, из земных трещин (фумаролы и суффіони) выделяются водяные пары, содержащие некоторое количество свободной борной кислоты; они-то и служат для получения почти всей употребляющейся борной кислоты. Так как в этих парах заключается очень не малое количество борной кислоты (около 0,1%), то их невыгодно прямо обрабатывать на борную кислоту и поэтому употребляют другой способ.

Выбирают на склонах горы несколько трещин (фумарол), расположенных террасою, и обкладывают их кирпичем или же просто почвою.

Устроенные таким образом бассейны (vasoni) соединяют трубами или желобами, могущими запираться и отпираться.

В верхний из бассейнов наливают свежей холодной воды; пары, проходящие через эту воду, оставляют в ней всю борную кислоту и нагревают ее, так что через сутки она начинает кипеть. На ней не дают долго кипеть и спускают в следующий бассейн, где она теряет еще некоторое количество борной кислоты, а верхний бассейн снова наполняют водой. Проходя таким образом несколько бассейнов, вода все более и более насыщается борной кислотой и в последнем бассейне она содержит столько борной кислоты, что можно приступить к извлечению последней.

Такой, все еще не особенно крепкий, раствор борной кислоты спускают в деревянные ящики, с кранами, расположенными один над другим, где он отстаивается, освобождаясь от грязи и других механических примесей, а затем его переводят в ряд плоских свинцовых чашек, снабженных сифонами и расположенных опять все одна над другой, в кото-

фиф происходит, посредством испарения водяных окончательное концентрирование раствора борной кислоты.

Для нагревания этих чашек утилизируется теплота выделяющаяся при гашении паров. Когда раствор достигнет нужной концентрации (10° по Боме), то его спускают в последний сосуд, где он охлаждается и выделяет кристаллы борной кислоты, содержащие не более 20% примесей.

Впрочем обыкновенно не получают прямо борную кислоту, а предпочитают насыщать ею концентрированный раствор содой; тогда получается борнонатриевая соль ея, называемая бурой $B_4Na_2O_7$, которую гораздо легче освободить от примесей кристаллизацией и которая имеет большее значение в промышленности, чем сама борная кислота. Из буры же легко получить чистую борную кислоту, действуя на насыщенный горячий раствор буры крепкой соляной кислотой; тогда по охлаждении выделяются пластинчатые кристаллы борной кислоты с жирным видом. Кристаллы эти представляют бесцветные таблички с сильным перламутровым блеском. Они хорошо

растворимы въ спиртѣ и въ горячей водѣ, въ холодной они гораздо труднѣе растворимы.

Если дать спиртовый растворъ борной кислоты, то пламя получается съ характерной зеленой кой-лой. Это представляетъ хорошій аналитическій признакъ свободной борной кислоты, соли ея не производятъ такого окрашиванія.

Борная кислота представляетъ собою слабую кислоту; это проявляется во многихъ ея свойствахъ, напримѣръ лакмусъ при дѣйствіи борной кислоты на лакмусъ - переводитъ его изъ синяго цвѣта въ красный (не ярко), но на другія растительныя вещества она дѣйствуетъ, какъ щелочь; такъ куркумовая*) бумажка, смоченная въ растворѣ борной кислоты и высушенная — окрашивается въ бурый цвѣтъ. Это составляетъ также аналитическій признакъ борной кислоты.

Затѣмъ борнокислыя соли — тѣла опредѣлен-

---

*) Куркума есть желтое красящее вещество, получаемое изъ корня одного растенія. Бумажка, смоченная ея растворомъ, имѣетъ желтый цвѣтъ, который отъ дѣйствія щелочей переходитъ въ красно-бурый, а отъ дѣйствія кислотъ не измѣняется.

мало состава, при растворении в виде частью распадается на свободную кислоту и соль, в зависимости от количества растворяющей воды.

Такое явление замечается вообще у всех солей, но у солей борной кислоты оно наблюдается в наиболее резкой форме. Так например, при действии азотно кислого серебра на раствор буры средней крепости выделяется белый осадок борнокислого серебра; при более сильном разбавлении раствора буры получается осадок белый с бурым оттенком — вследствие выделения рядом с борнокислым серебром бурой окиси серебра, Ag_2O. Это показывает, что в растворе буры при такой концентрации находилась и свободная борная кислота и щелочь. Вследствие этого борную кислоту в водных растворах вытесняют из ея солей почти все другия кислоты, но при взаимодействии сухим путем, т. е. при сплавлении ея с солями других кислот происходит обратное явление, — она вытесняет почти все другия кислоты; это объясняется нелетучестью ея при очень высокой температуре.

При нагревании до 100° борная кислота теряет

частицу воды и переходит в метоборную кислоту.

$$B(OH)_3 - H_2O = HBO_2$$

При дальнейшем накаливании получается борный ангидрид B_2O_3, представляющий собою бцлую стекловидную массу, легкоплавкую, но почти нелетучую; он растворяется в воде с образованием борной кислоты.

Замечательно, что борнокислые соли не соответствуют ни одному из известных гидратов борного ангидрида: ни борной кислоте, ни метоборной; они производятся от особого неизвестного в свободном состоянии гидрата, соответствующего пироксилотаму – имени гидрата $H_2B_4O_7$, образование которого можно предположить таким образом:

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7.$$

Из этих солей более замечательна натровая соль $Na_2B_4O_7$, называемая обыкновенно бурою, которая хорошо кристаллизуется. При прокаливании кристаллы вспучиваются, теряют кристаллизационную воду и сплавляются в прозрачную стекловидную массу, которая при охлаждении остается аморфною, не кристаллизуется и потому не мутнеет и не теряет

прозрачности. Кромѣ того такое борное стекло способно растворять окислы металловъ и окрашиваясь при этомъ въ различные характерные цвѣта (окись хрома въ зеленый, отъ окиси никеля — въ голубой, отъ окиси кобальта-въ синій и т. д.)

Вслѣдствіе способности растворять металлическіе окисла бура имѣетъ примѣненіе въ качественномъ анализѣ для открытія выше приведенныхъ металловъ, а также и въ техникѣ при сплавленіи металловъ: здѣсь образующаяся при накаливаніи окись металла препятствуетъ прилипанію тѣсно пристать къ его поверхности въ сплавляемомъ смѣсѣ; для удаленія этого покрываютъ это мѣсто бурой, которая растворяетъ образующуюся окись, оставляя чистую металлическую поверхность.

Соединенія бора съ азотомъ.

Боръ принадлежитъ къ числу тѣхъ немногихъ элементовъ, которые способны прямо соединяться съ азотомъ.

Такая реакція происходитъ при горѣніи аморфнаго бора въ струѣ азота; вмѣсто азота

можно употребить воздух или окись азота, но тогда кроме азотистого бора BN получается примесь борного ангидрида.

Другим способом можно получить азотистый бор, прокаливая смесь борного ангидрида, B_2O_3, с углем, в струе азота; этот способ более дешев, но менее удобен.

Азотистый бор представляет собою белый аморфный порошок, нерастворимый на воздухе.

Вода и кислоты при обыкновенной температуре на него не действуют; при высокой же (красное каление) температуре он реагирует с водяными парами (перегретыми) с образованием аммиака и борного ангидрида:

$$2BN + 3H_2O = B_2O_3 + 2NH_3.$$

Группа углерода.

К группе углерода относятся четыре элемента: **Углерод (C = 12), Кремний (Si = 28), Олово (Sn = 118) и Свинец (Pb = 206).**

В этой группе, также как и в других замечается, уменьшение свойств элементов и их соединений

съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ.

Но такъ какъ атомные вѣса олова и свинца являются значительно далеко отстоящими отъ атомныхъ вѣсовъ углерода и кремнія, то и свойства этихъ элементовъ, какъ и висмута въ группѣ азота, весьма рѣзко отличаются отъ свойствъ углерода и кремнія.

Между тѣмъ какъ углеродъ и кремній носятъ еще характеръ металлоидовъ, олово и свинецъ являются уже металлами, какъ по внѣшнему виду, такъ по химическому характеру.

Это особенно замѣтно въ отношеніяхъ этихъ элементовъ: углеродъ образуетъ съ водородомъ прочныя соединенія, кремній также имѣетъ соединенія, но не такія прочныя, — для олова и свинца неизвѣстно водородныхъ соединеній. Въ виду такой рѣзкой разницы въ свойствахъ мы здѣсь разсмотримъ только углеродъ и кремній, а олово и свинецъ будемъ разсматривать при металлахъ.

Углеродъ и кремній образуютъ съ другими элементами множество соединеній, въ которыхъ они являются четырехатомными.

Въ виду чрезвычайнаго разнообразія соединеній уг-

рода, при большой важности в теоретическом и практическом отношении и, главным образом, для удобства изучения, — углеродистые соединения выделяются в особый отдел химии, называемый органической химией, потому что такие соединения встречаются преимущественно в органических телах животного и растительного происхождения.

Поэтому при углеродистых соединений здесь будут рассмотрены только самые простейшие.

Рассмотрение этой группы начнем с кремния.

Кремний.
(Si = 28)

Кремний или силиций в свободном состоянии в природе не встречается, но зато всюду встречаются его соединения с кислородом. После кислорода это есть самый распространенный элемент.

Он входит в состав земной коры в виде кремнезема SiO_2, или в виде его гидратов, кремневых кислот, или же в виде солей кремневых кислот, преимущественно калия, натрия, кальция и магния.

Все минералы, так называемые силикаты, как-то: альбит, ортоклаз, полевой шпат. — суть

соединения кремния. В свободном состоянии кремний является в двух аллотропических модификациях: кристаллического и аморфного сложения.

Аморфный кремний готовится при таком нагревании кремнефтористого калия: K_2SiFl_6. Этот последний представляет собою калийную соль кремнефтористоводородной кислоты H_2SiFl_6, которая по составу и свойствам подобна борфтористой кислоте.

Кристаллический кремнефтористый калий помещают в тигель и при сильном накаливании прибавляют металлического калия или натрия, тогда кремнефтористый калий разлагается калием с образованием фтористого калия и свободного кремния:

$$K_2SiFl_6 + 4K = 6KFl + Si$$

При этом образуется спавленная масса, которую выщелачивают водой, причем фтористый калий и избыток металлического калия в нем растворяется и кремний получается в виде бурого аморфного порошка.

Такой кремний весьма напоминает по внешнему виду и свойствам обыкновенный

уголь и бор.

Он также при накаливании горит, сгорая в кремнезем, в кислотах также нерастворяется.

Другое видоизменение кремния — кристаллический кремний получается при аморфного растворением его в расплавленном цинке (цинк больше растворяет его, чем алюминий).

При охлаждении кремний кристаллизуется; из полученного таким образом королька цинк удаляют растворением в соляной кислоте, причем в остатке получается черный порошок кристаллического кремния, который оказывается менее твердым, нежели бор и углерод; кристаллы его являются непрозрачными, так что он показывает меньшее сходство с алмазом, нежели бор и потому некоторые ученые сравнивают эту модификацию с подобною же углеродною — графитом.

Таким образом кристаллический кремний является во многих отношениях сходным с точно же видоизменением бора: он также обладает меньшей энергией, чем аморфный, но в очень сильном жаре все таки сгорает в кремниевый ангидрид.

Соединения кремния с водородом.

Кремневый водород, или водородистый кремний, имеет состав SiH_4, получается подобно мышьяковому водороду, AsH_3, если на сплав магния с кремнием действовать крепкой соляной кислотой. Выделяющийся газ, содержащий примесь водорода, имеет неприятный запах и обладает способностью самовоспламеняться на воздухе, сгорая при этом в воду и кремневый ангидрид.

Чистый кремневый водород на воздухе не загорается при обыкновенном давлении, но в смеси же с водородом и при уменьшенном давлении он легко загорается.

Кремневый водород тяжелее весьма непрочное — при пропускании через накаленную трубку он подобно мышьяковому водороду и сурьмяному водороду, разлагается на кремний и водород.

Переходим к рассмотрению галоидных соединений кремния.

Соединения кремния с галоидами.

Кремний с галоидами способен прямо соединяться при сильном накаливании.

Четыреххлористый кремний ($SiCl_4$)

Четыреххлористый кремний получается, если пропускать струю сухого хлора над раскаленным кремнием, но этот способ не позволяет приготовлять четыреххлористый кремний в значительном количестве. Четыреххлористый кремний имеет применение при приготовлении органических веществ, в которых вместо углерода стоит его аналог кремний.

Существует другой способ приготовления четыреххлористого кремния и вообще иногда его галоидных соединений — совершенно подобный получению хлористого бора.

Смесь кремнезема, SiO_2, с углем смачивают каким либо органическим телом, например,

патакой, и фарфоровую лук этой смеси ряд материков, затем подвергают ее сильному накаливанию и пропускают наконец струю сухого хлора, — тогда имеет место следующая реакция:

$$SiO_2 + C + 2Cl_2 = SiCl_4 + CO_2.$$

Как на необходимую предосторожность при получении четыреххлористого кремния нужно указать на то, что хлор, так и все материалы и приборы, должны быть совершенно сухими, так как четыреххлористый кремний весьма легко разлагается водой с образованием гидрата — кремневого ангидрида

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Четыреххлористый кремний представляет собою весьма летучую жидкость, кипящую при 57°, весьма легко гидролизуется водою, а также спиртами, содержащие водные остатки.

Фтористый кремний ($SiFl_4$)

Сродство кремния к фтору так столько велико, что не удалось еще получить свободного фтора в сосудах, сделанных из вещества, содержащего кремний, напр. стекла.

Для получения фтористого кремния на кремневый ангидрид действуют фтористоводородной, тогда

$$SiO_2 + 4HFl = 2H_2O + SiFl_4.$$

Для приготовления его берут обыкновенно смесь толченого стекла, или же песку, с фтористым кальцием и обливают ее серной кислотой. Серная кислота при нагревании разлагает фтористый кальций с выделением фтористоводорода, который, действуя на кремневый ангидрид стекла или песка дает фтористый кремний. Итак что:

$$2CaFl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4HFl;$$

$$SiO_2 + 4HFl = 2H_2O + SiFl_4$$

Или, если написать оба уравнения вместе, получим:

$$2CaFl_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = 2CaSO_4 + SiFl_4 + 2H_2O.$$

Фтористый кремний есть газ весьма острого запаха, сильно дымящийся на воздухе. Это обуславливается весьма легкою разлагаемостью фтористого кремния водой. Реакция воды для фтористого кремния идет иначе, чем для четыреххлористого кремния; там получается прямо гидрат $Si(OH)_4$ — кремневая кислота. Здесь же реакция идет еще с образованием кремнефтористоводородной кислоты:

$$3SiFl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiFl_6$$

Для получения кремнефтористоводородной кислоты

фтористый кремний пропускают через парообразную трубку в воду; так как выделяющаяся в воде студенистая кремневая кислота H_4SiO_4 может засорить трубку то для избежания этого нижний конец ее погружают в слой ртути. Полученную студенистую кремневую кислоту отделяют от водного раствора кремнефтористоводородной кислоты.

Кремнефтористоводородная кислота, называемая еще кремнефтороводородом, получена только в водном растворе; при выпаривании такой раствор легко разлагается на фтористый кремний, $SiFl_4$ и фтороводород, $2HFl$.

По своему химическому характеру она представляется кислотой двуосновной, дающей ряд солей, из которых калиевая и бариевая соли – K_2SiFl_6 и $BaSiFl_6$, весьма трудно растворимые в воде.

Ее можно рассматривать как соединение фтористого кремния с фтороводородом – $SiFl_4 \cdot 2HFl$.

Кислородные соединения кремния

Кремний с кислородом дает соединение SiO_2, назо-

важная кремневым ангидридом. Это соединение весьма распространено в природе в виде минералов, как в кристаллическом, так и в аморфном виде.

К первым принадлежат горный хрусталь, кварц, кристаллизующиеся в гексагональной системе, большею частью окрашенные разными соединениями и носят специальные названия: аметистъ, дымчатый кварц и т. д.

Аморфный кремневый ангидрид составляет главнейшую часть песка.

Все песчинки представляют кремневый ангидрид в виде мелких зерен, цементированных каким нибудь веществом.

В практическом отношении соединение — кремневый ангидрид, весьма важно.

Все сорты стекла представляют частый кремнеземъ; он, между прочим, употребляется в термитъ в качестве примеси к нитроглицерину при приготовлении динамита.

Чистый кремневый ангидрид образуется при сгорании кремния в кислороде в виде аморфного белого порошка. В пламени гремучаго газа/воздух порошок сплавляется в безцветную стекловидную массу.

Аморфный кремневый ангидрид может быть также получен сильным прокаливанием кремневой кислоты.

Кристаллический кремневый ангидрид отличается от аморфного по своей энергии: так кристаллический не растворяется в едкой кали и едком натре, а аморфный кремневый ангидрид растворяется, образуя так называемое растворимое или фуксово стекло.

Для получения его сплавляют поташ или соду, или лучше смесь обоих (смесь легкоплавче) с мелко раздробленным песком; еще лучше насыщение щелочей кремнеземом совершается при действии растворов щелочей на гидраты кремнезема, легко растворяемые в щелочах.

Для приготовления растворимого стекла в большом виде в особенности часто действуют раствором щелочи в паровом котле на диатомитовую землю.

В щелочной раствор кремнезема, полученный этими путями, находятся различные относительное количество кремнезема и щелочей.

Чтобы получить наибольшее содержание кремнезема к такому раствору нужно прибавить при

нагрывании гидрата кремнезема, для того же, чтобы получить этот гидрат, достаточно взять какой бы то ни было раствор, содержащий кремнезем и щелочь (например, растворимое стекло) и прибавлять к этому раствору мало по малу кислоты, например серной или соляной; тогда при некоторой осторожности и густоте раствора вся масса застоявает в студень, зависящий от студенистого вида кремнеземного гидрата, выделяющегося из соли при действии кислоты.

Ход разложения этого ряда можно выразить следующим уравнением:

$$Si(ONa)_4 + 4HCl = 4ClNa + Si(OH)_4$$

Но это уравнение не выражает действительной реакции, во первых потому что кремнезем в момент выделения обладает способностью давать разнообразные соединения с основаниями, а потому формула $Si(ONa)_4$ не точна, отвлечена, — во вторых, потому что Кремнезем дает и разнообразные гидраты.

Вследствие этого в растворах рядом с $Si(ONa)_4$ содержатся и другие степени соединения кремнезема с основаниями и кроме того самый гидрат не получен с содержанием воды, соответствующим

формулу $Si(OH)_4$, а всегда с меньшим.

Высушенный на воздухе гидрат ($Si(OH)_4$) кремния, представляет состав, отвечающий обыкновенной солевой кислоты, т.е. H_2SiO_3 или $SiO(OH)_2$ и является в виде тонкого белого аморфного порошка. Свежеосажденный гидрат немного растворим в воде, но легче в разведенной соляной кислоте. Если подлить в разведенную соляную кислоту влить растворимого стекла (Na_4SiO_4), то освободившаяся кремневая кислота будет в растворе и осадка следовательно не получится. Если же свежее осажденную кремневую кислоту подвергнуть в течение некоторого времени нагреванию до 100°, то она теряет способность растворяться в кислотах.

Этот факт имеет огромное значение в количественном анализе.

Не смотря на то, что кремневая кислота трудно растворима в воде, ея водный раствор можно получить весьма легко при посредстве так называемаго диализа.

Известно, что через пористыя перепонки жидкости или растворы диффундируют, т.е. по истечении некоторого времени проходят через перепонку не с одинаковой быстротой и количеством

Изъ опытовъ г. Грэмма оказалось, что къ числу веществъ, весьма легко диффундирующихъ въ водныхъ и другихъ растворахъ, относятся вещества кристаллическія и съ малыми въсомъ частицъ, такъ напримѣръ ClNa — поваренная соль и др. Кислоты соляная и сѣрная также легко проходятъ черезъ перепонки. Аморфныя вещества, а особенно 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, какъ клей, желатинъ и др.

Аутодиалитическія вещества принадлежатъ также къ коллоиднымъ, а потому не проходятъ черезъ перепонки.

Это свойство коллоидовъ и вообще студенистыхъ тѣлъ пользуются для отдѣленія отъ кристалловъ въ растворѣ посредствомъ просачиванія черезъ перепонки.

Такое разложеніе называется діализомъ. Приборъ, въ которомъ производится діализъ, называется діализаторомъ. Онъ состоитъ изъ коническаго сосуда А, имѣющаго видъ воронки, отпрокинутой широкимъ отверстіемъ вверхъ. Это



отверстіе плотно обвязывается либо пузыремъ, либо

пергаментом (пергаментом называют непроклеенную бумагу, обработанную в течение двух-трех минут холодною смесью серной кислоты и $\frac{1}{2}$ объема воды и потом промытую.

Чтобы получить чистый раствор кремневой кислоты, поступают следующим образом: в диализатор A наливают раствор кремневой кислоты, содержащий кроме свободной соляной кислоты еще образовавшуюся при растворении фарфорового стекла поваренную соль.

В силу способности хлористого натра и соляной кислоты проходить через перепонку, они будут просачиваться через нее до тех пор, пока концентрация, или вернее, содержание хлористого натра и соляной кислоты, как в сосуде B, так и в диализаторе A – будут одинаковы, тогда диффузия и диализ прекращаются; но стоит только прибавить в сосуд B свежей воды, тогда опять в него перейдет часть из хлороводорода и хлористого натрия, а в диализатор A часть воды из сосуда B.

Кремневая же кислота остается в диализаторе в растворе.

Повторяя процесс несколько раз, легко можно

получить въ діализаторѣ совершенно чистый растворъ кремневой кислоты въ водѣ, не содержащей ни малѣйшей частицы хлористаго натра и соляной кислоты.

Если такой растворъ слустить, то вся масса застываетъ въ студень. Тоже самое происходитъ, только мановенно съ разведенными растворами, если къ нимъ прибавить немного соды или даже пропускать углекислоту.

Явленія, замѣчаемыя при діализѣ, имѣютъ весьма важное значеніе въ экспериментѣ процессахъ.

Безъ всякаго сомнѣнія діализъ (эндосмосъ и экзосмосъ) совершается и во всякомъ организмѣ, потому что ткани оболочекъ клѣточекъ растеній и животныхъ имѣютъ свойство производить діализъ. Пища, принимаемая нами, можетъ для усвоенія проникнуть въ организмъ не иначе, какъ путемъ осмоса, но какъ было уже замѣчено раньше, черезъ животныя перепонки могутъ проникать только кристаллоиды, а потому для усвоенія организмомъ коллоидовъ необходимо превращеніе послѣднихъ въ вещества, способныя проникать черезъ перепонки, т. е. въ кристаллоиды.

Въ организмѣ такая переработка совершается

подъ дѣйствіемъ различныхъ окисловъ, выдѣляемыхъ железами; такъ, въ слюнѣ содержится вещество, называемое птіалиномъ, способное превращать крахмалъ (коллоидъ) въ сахаръ (кристаллоидъ); бѣлковыя вещества дѣйствіемъ панкреатина — сока поджелудочной железы — переходятъ въ растворимое соединеніе (пептонъ).

Подобнымъ же образомъ дѣйствуютъ на коллоиды и другіе соки, напримѣръ желудочный сокъ — пепсинъ.

Вообще изученіе свойствъ коллоидальныхъ тѣлъ и явленій проникновенія ихъ черезъ перепонки должно многое уяснить въ отношеніи къ явленіямъ, происходящимъ въ организмахъ.

Кремневая кислота характеризуется способностью давать такъ называемыя поликислоты, т. е. такія кислоты, которыя получаются при выдѣленіи изъ кремневой кислоты одной или нѣсколькихъ частицъ воды. Изъ общая формула для кремневой кислоты: $m\,Si(OH)_4 - n\,H_2O$

Такъ напримѣръ, если мы напишемъ структурную формулу нормальнаго гидрата $\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!\!>\!Si\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ выдѣляя частицу воды, получимъ: $O\!=\!Si\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = H_2SiO_3$.

Если же при двух частицах гидрата выделится три частицы воды, то получим:

$$2H_4SiO_4 - 3H_2O = H_2Si_2O_5.$$

Подобным образом происходят и других кислоты, напр: $H_4Si_3O_8$ и т. д.

Эти кислоты в свободном состоянии неизвестны или недостаточно обследованы. Однако многие из них встречаются в виде солей в земной коре.

Углерод.
(C = 12)

Углерод, если не по распространенности своей, то по роли, которую он играет в органическом мире, является едва-ли не важнейшим элементом. Все животные существа, а также и многие предметы животного обихода, состоят главным образом из его соединений.

Самые наши жизненные функции, если и представляются не результатом его реакций, то по крайней мере сопровождаются реакциями соединений углерода.

Подобно бору и кремнию углерод встречается в нескольких модификациях; так, для него известны

три состояния - аморфное, примером коего может служить обыкновенный уголь, кристаллическое - алмаз и, наконец, третье - промежуточное - графит, который хотя и обладает кристаллическим строением, но отличается от алмаза своею непрозрачностью и мягкостью.

Различные ~~уголь~~ виды угля, употребляющиеся в практике и находящиеся в природе, составляют продукты разрушения углеродных веществ, растений и животных.

Ни одно органическое вещество не заключает в себе столько кислорода, чтобы его было достаточно для соединения с водородом, чтобы образовать воду и для того, чтобы с углеродом, находящимся в этих веществах, образовать углекислый газ.

Так например, большая часть древесины состоит из так называемой клетчатки $C_6O_5H_{10}$. Из этой формулы уже ясно, что кислорода недостаточно для превращения водорода в воду и углерода в углекислый газ, потому что для C_6 необходимо O_{12}, чтобы образовать шесть частиц углекислого ангидрида. Кроме того, чтобы образовать воду необходимо пять почев кислорода, следовательно всего для полного сожжения уг-

рода и водорода необходимо 17 паев кислорода, а ея въ клѣткахъ заключается только пять.

Это соображеніе относится и до всѣхъ органическихъ веществъ.

Органическія вещества при дѣйствіи воздуха могутъ такъ окислиться, что весь углеродъ и весь водородъ, въ нихъ заключающійся, превратятся въ углекислый газъ и воду. Такому уничтоженію подвергаются остатки растеній и животныхъ, когда медленно гніютъ или тлѣютъ или быстро горятъ при прямомъ доступѣ избытка кислорода, или воздуха.

Но если доступъ воздуха, или правильное кислорода ограниченъ, то тогда, по вышеприведенному, полнаго превращенія въ воду и угольный ангидридъ быть не можетъ и если условія, въ которыхъ находится органическое вещество, таковы, что разложеніе произойдетъ, то долженъ оставаться уголь, потому что это вещество нелетучее.

Такое разложеніе органическихъ веществъ происходитъ при такъ называемой сухой перегонкѣ.

Самый терминъ „перегонка" примѣняется ко всѣмъ тѣмъ случаямъ, когда нелетучее вещество посредствомъ нагрѣванія превращается безъ

разложения въ паръ и затѣмъ вновь случается въ холодныхъ частяхъ пріемника. Въ частности „сухой перегонкой" называется такая, при которой вещества, подвергаемое накаливанію безъ доступа или при маломъ доступѣ воздуха, разлагается, причемъ при этомъ разложеніи переходятъ въ паръ многіе летучіе эдемдкостей.

Этихъ эдемдкостей готовыхъ обыкновенно не содержится въ накаливаемомъ веществѣ, но они produzirt вслѣдствіе химическаго превращенія, которое испытываетъ вещество при своемъ разложеніи.

Эти разложенія по отношенію къ органическимъ веществамъ, слѣдуютъ правиламъ, извѣстнымъ подъ названіемъ „законовъ сухой перегонки", они слѣдующіе:

1, Какое бы органическое вещество ни подвергалось нагрѣванію, оно разлагается, если бы нагрѣваніе было доведено до должной степени напряженія температуры, одинаковой для каждаго даннаго вещества и

2, Всѣ органическія тѣла даютъ при этомъ три рода продуктовъ разложенія:

а) нѣкоторое количество паровъ, сгущающихся

ся въ пріемникъ въ видѣ жидкости, называемой вообще дегтемъ;

b) нѣкоторое количество газовъ и

c) твердое тѣло въ видѣ остатка — уголь.

Сказанное относится ко всѣмъ органическимъ тѣламъ безъ исключенія, а слѣдовательно и къ разнообразнымъ и разнообразнымъ тѣламъ.

Такъ, если бы мы стали подвергать сухой перегонкѣ сахаръ или деревo, то получили бы въ остаткѣ въ ретортѣ уголь, въ холодильникѣ нѣкоторое количество жидкости и, наконецъ, газъ; подвергая полученный деготь вновь перегонкѣ, получимъ опять нѣкоторое количество жидкости и газа, а въ остаткѣ отъ дегтя нѣкоторое количество угля и т. д.

Если далѣе мы точно такъ же поступимъ и съ газами, то замѣтимъ, что и они подчиняются тѣмъ же законамъ; дѣйствительно, пропуская газы, получаемые при сухой перегонкѣ, черезъ накаленныя фарфоровыя трубки (или эксикаторы), мы замѣтимъ, какъ и при перегонкѣ твердыхъ и жидкихъ продуктовъ, образованіе угля, дегтя и газа.

Если бы мы подвергли сухой перегонкѣ слож-

ных (этиловых) органических веществ, то с продолжением операции мы заметили бы, что сложное органическое вещество распадается и продуктами перегона являются тела все более и более простого состава.

Оказывается, что продуктами такого разложения в пределе является болотный газ, CH_4, метан, который оказывается таким образом простейшим из всех органических веществ.

По составу метан есть четырехатомный углерод, в котором все четыре сродства вполне насыщены водородом: $\overset{H}{H}\!>\!C\!<\!\overset{H}{H}$; вместе с тем метан является и наиболее стойким из органических веществ, почему долгое время считалось, что простым накаливанием его нельзя разложить; но наконец в последнее время оказалось, что и метан может быть разложен — и опять сообразно с тем же законами.

И так, на разобранном примере можно в общих чертах проследить, так сказать, судьбу всех органических веществ вообще, т. е. можно узнать, во что в конце концов превращается всякое органическое вещество.

Всѣ органическія вещества состоятъ вообще изъ углерода, водорода и кислорода; очень многія кромѣ того содержатъ еще азотъ, сѣру, фосфоръ и другіе нѣкоторые элементы.

Если мы возьмемъ такое органическое вещество и будемъ его нагрѣвать, то весь кислородъ его улетитъ, частью соединившись съ водородомъ — въ видѣ воды, а частью въ соединеніи съ углеродомъ въ видѣ окиси, CO, или въ видѣ угольнаго ангидрида, CO_2, — которое изъ этихъ соединеній образуется, зависитъ отъ температуры; такъ, при металлическихъ операціяхъ, если жаръ не очень великъ, то продуктомъ раскисленія окиси металла чаще является углекислота — CO_2, при температурѣ же выше красного каленія замѣчается выдѣленіе окиси углерода, CO.

Замѣчено кромѣ того, что на образованіе того или другого соединенія вліяетъ прочность разлагаемой окиси.

Если имѣемъ окись, легко разлагаемую, то результатомъ взаимодѣйствія является съ одной стороны металлъ, съ другой — углекислота. Окиси же трудно разлагаемыя отдаютъ свой кислородъ въ видѣ окиси углерода, CO.

Такимъ образомъ оказывается, что кислородъ улетаетъ изъ органическихъ веществъ въ видѣ воды и углекислоты или окиси углерода; водородъ органическаго вещества улетаетъ въ видѣ воды и даже въ вид соединенія съ углеродомъ въ видѣ газа $-CH_4$. Азотъ органическаго вещества улетаетъ большею частію въ элементарномъ видѣ, или же въ видѣ аміака; сѣра въ видѣ сѣроводорода и т.д.

Но углеродъ въ органическихъ веществахъ, какъ было замѣчено выше, находится всегда въ количествѣ, превышающемъ то, которое потратится на образованіе летучихъ продуктовъ, а потому онъ и составляетъ остатокъ органическаго вещества.

Уголь, который образуется при сухой перегонкѣ, получается въ различныхъ видахъ; такъ, если при перегонкѣ вещество плавится, то получается въ видѣ пузырчатой спавленной массы; наоборотъ — вещества неплавящіяся, напримѣръ, дерево, даютъ уголь, вполнѣ сохраняющій форму взятаго первоначально вещества: такъ, въ древесномъ углѣ можно весьма ясно различать даже строеніе дерева; при сухой же перегонкѣ

получается иногда еще один вид аморфного угля, это – сажа.

Она имеет применение, как черная типографская краска; образуется она при горении углеводородов органических веществ на воздухе.

Если весь углерод неспособен при этом сгореть, то избыток его выделяется в виде копоти и сажи.

Гниение органических веществ без доступа воздуха, например под водою, как процесс разложения, происходящий в одинаковых условиях с сухою перегонкою, также следует источником образования углей.

Очевидно, что этим путем произошли громадные залежи углерода (каменного угля, торфа и др.)

Нужно заметить, что уголь, получающийся этим путем, никогда не бывает вполне чист, а всегда содержит некоторое количество водорода, кислорода и азота, оставшихся от органического вещества и не успевших образовать органических соединений; чем дольше продолжается гниение, тем менее становится содержание в угле примесей, так что очень древние

эпоха образования каменного угля, тем он чище; с этой точки зрения образование каменного угля и антрацита следует отнести к самым древнейшим углеродным отложениям.

Сажа, кроме неуглеродных примесей, содержит еще дегтярные части; древесный уголь кроме всего этого содержит еще некоторое количество минеральных частей, остающихся в виде золы после полного его сгорания.

Процесс образования угля, вследствие гниения органических веществ без доступа воздуха легко проследить и в наши дни в так называемых торфяных болотах, где различные растения из года в год в каждую весну покрывают собою поверхность болота; но, народясь в условиях неблагоприятных для его развития, скоро погибают, уступают место новым побегам, а сами мало-по-малу опускаются на дно и подвергаются гниению.

Торф представляет уголь сравнительно недавнего образования, не потерявший еще формы отдельных перепутанных между собою волокон, еще не уплотнившийся и рыхлый.

В течение веков отлагаются все новые пласты обгнивших растений, которые давят все сильнее и сильнее на нижние пласты, уплотняют их, вследствие чего образуются различные роды каменного угля, как-то: лигнита или бурого угля, собственно каменного угля и антрацита.

Все эти сорта отличаются древностью образования и следовательно плотностью, а следовательно и относительным богатством чистого углерода.

Самый плотный из них – антрацит; он представляет только почти чистый углерод.

Уголь наиболее богат углеродом.

Как самый типичный из каменного угля рассмотрим древесный уголь, хотя все сорта угля средины между собою по реакциям. Древесный уголь есть тело аморфное, но сохранившее первоначальное строение того дерева, из которого он получен. Он тяжелее воды (удельный вес = 1,5-2), но так как он представляет весьма пористое тело, то и не тонет в воде, а плавает. Пористость древесного угля обуславливает способность его поглощать и скрывать на

на своей поверхности громадное количество газов, вследствіе чего онъ и находитъ себѣ весьма широкое примѣненіе для дезинфекціи, такъ напримѣръ древесный уголь въ количествѣ одного объема способенъ поглощать 90 объемовъ аміака (если только уголь былъ прокаленъ и охлажденъ надъ ртутью или въ безвоздушномъ пространствѣ). Кромѣ газовъ уголь способенъ поглощать различныя растворимыя въ водѣ вещества, при томъ преимущественно тѣла съ большимъ частичнымъ вѣсомъ; особенно хорошо онъ поглощаетъ нѣкоторые коллоиды - органическія; точно также поглощаются или различныя краски и пары вещества.

Чтобы показать на воздухѣ обезпахивающую способность угля, стоитъ только пропустить разворъ индиго (вещество синяго цвѣта) черезъ колонку угля; какъ ни замѣчательно, вытекающая жидкость будетъ совсѣмъ безцвѣтна.

Уголь древесный, какъ мы сказали, идетъ для дезинфекціи, причемъ онъ поглощаетъ изъ воздуха, а также и изъ водъ различныя аміазмы, состоящіе, какъ извѣстно изъ различныхъ органическихъ зародышей.

Для этого отпахающій воздухъ или водъ проводятъ

через слой свыше прокаленного древесного угля, который и задерживает все вредные примеси, в нем главным образом. Уголь находит себе обширное применение в сахарном и винокуренном производстве. В первом из них он употребляется для обесцвечивания сахарного сиропа, вываренного в темноокрашенный цвет. В этом случае употребляется преимущественно животный уголь, получаемый прокаливанием без доступа воздуха костей, крови и других органических веществ; в животном угле пористость развита еще больше.

В винокуренном производстве уголь (древесный) употребляется для очистки спирта от тяжелого сивушного масла, получающегося при

Обыкновенный уголь, получаемый через прокаливание органических веществ, как мы уже сказали, бывает всегда не чист вследствие содержания минеральных частей, например известковую кислоту $C_4H_2O_4$ и прокаливают их без доступа воздуха. Но и такой уголь не чист: он содержит некоторую долю водорода.

Для удаления водорода употребляют прокаливание в струе хлора, причем водород соединяется с хлором, а уголь остается вполне химически

чистым.

Такой уголь обладает черным цветом, нерастворим в воде и кислотах, не плавится ни при какой температуре, электрическим током он только раскаляется. Крепкою азотною и серною кислотою он окисляется, выделяя при первой мягкие окислы азота, а при второй сернистый ангидрид; сам переходит при этом в угольный ангидрид; уголь способен соединяться при накаливании с кислородом, хлором и серой и даже с азотом в присутствии щелочи. При низкой температуре уголь есть тело весьма индифферентное, но при сильном накаливании он проявляет столь большую энергию, что отнимает кислород от всех металлов, даже от калия и натрия при их окислах (при слабом накаливании отношения совершенно обратны: калий и натрий отнимают кислород от угля при угольного ангидрида.

Между аморфным углем и кристаллическим алмазом среднее место занимает графит. Он находится в природе в Сибири в виде большой залежей.

Искусственно он получается в виде крепкой -

ческаго чернаго осадка при растворении чугуна въ кислотахъ; чугунъ есть соединение желѣза съ углеродомъ, который вредитъ въ немъ въ видѣ графита, при остываніи расплавленной массы чугуна растворенный въ немъ графитъ выдѣляется въ видѣ мелкихъ чешуекъ, нерастворимыхъ въ кислотахъ, которыя (чешуйки) при этомъ и отслѣдаются. Въ печахъ, гдѣ производится выплавка чугуна (въ такъ называемыхъ доменныхъ или доменныхъ печахъ, имѣющихъ видъ высокой башни) температура на столько 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 сталъ употребляться для приготовленія электротиглей, употребляемыхъ при высокихъ температурахъ.

Графитъ обладаетъ стально-чернымъ цвѣтомъ; удѣльный вѣсъ его = 2,15–2,58. Онъ весьма легко можетъ кристаллизоваться въ видѣ шестигранныхъ таблицекъ. Природный графитъ всегда смѣшанъ съ посторонними тѣлами; чтобы полу-

чить чистый графитъ, порошокъ его смѣшиваютъ съ бертолетовою солью и обливаютъ крѣпкой сѣрной кислотой; послѣ этой обработки его прокаливаютъ и просушиваютъ. При накаливаніи на воздухѣ графитъ сгораетъ въ угольный ангидридъ.

Алмазъ есть вполнѣ чистый кристаллическій углеродъ; онъ находится въ природѣ въ видѣ отдѣльныхъ кристалловъ правильной системы съ очень большимъ числомъ граней, такъ что кристаллы иногда шарообразны.

Обыкновенно алмазъ безцвѣтенъ и прозраченъ, или же окрашенъ слегка въ оксіетоватый цвѣтъ; иногда же онъ встрѣчается совершенно непрозрачнымъ и чернымъ.

Алмазъ есть совершенно чистый плотный углеродъ удѣльнаго вѣса 3,5.

Твердость алмаза выше твердости всѣхъ веществъ, такъ что для полировки и отдѣлки алмаза можетъ употребляться только алмазный порошокъ и осколки. Алмазъ обладаетъ сильнѣйшимъ болѣшимъ показателемъ преломленія. При сжиганіи сильномъ накаливаніи и то только въ порошкѣ, алмазъ сгораетъ въ углекислоту, предва-

рительно при этомъ пустотаз, переходя вѣроятно въ графитъ.

Всѣ три видоизмѣненія углерода тождественны между собою и отличаются только физическими качествами; но къ нѣкоторымъ реактивамъ они относятся различно. Такъ, при дѣйствіи бертолетовой соли и крѣпкой азотной кислоты уголь испытываетъ различныя видоизмѣненія: аморфный уголь сгораетъ весь; алмазъ при этомъ не измѣняется; графитъ же переходитъ въ особое окисное вещество, нерастворимое въ водѣ, но растворимое въ щелочахъ и известное въ химіи подъ названіемъ графитной кислоты (слюдяного сѣрца)

Такимъ образомъ между тремя видами углерода существуетъ нѣкоторое различіе. Различаются они между собою не химическимъ характеромъ атомовъ, а вѣроятно различнымъ расположеніемъ и количествомъ атомовъ въ частицѣ и также различнымъ расположеніемъ этихъ частицъ въ тѣлѣ.

Соединенія углерода съ кислородомъ.

Кислородныхъ соединеній для углерода извѣстно два: углекислый газъ CO_2 и окись углерода CO.

Углекислота образуется всегда при горѣніи, гніеніи и броженіи органическихъ тѣлъ. Она всегда находится въ воздухѣ, водѣ и почвѣ, откуда иногда выдѣляется, выходя въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ изъ трещинъ; таковы напримѣръ: Собачья пещера - гротъ, находящійся въ Италіи близъ Неаполя. Гротъ этотъ лежитъ ниже уровня поверхности земли и на его днѣ постоянно скопляется слой углекислаго газа около аршина; человѣкъ можетъ стоять въ этомъ гротѣ, поскольку будетъ дышать чистымъ воздухомъ; собаки же и другія мелкія животныя, внесенныя насильственно въ слой углекислоты, задыхаются тамъ.

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 чистой углекислой ~~извести~~; магнезитъ составляетъ основную углекислую соль и др.

Добываніе углекислоты основывается на томъ, что ея газъ есть слабая кислота, легко вытѣсняемая большинствомъ другихъ кислотъ. Для приготовленія углекислоты обыкновенно берутъ мраморъ - вещество весьма плотное, состоящее, какъ мы

скалами из чистой углекислой извести и брызгают на него из ложку соляной кислотой. Мрамор легко растворяется с сильным кипением, вследствие обильного выделения пузырков углекислоты. Солянокислую кислоту удобнее брать потому, что получающийся при реакции хлористый кальций легко растворим в воде и потому реакция идет свободно, тогда как при употреблении серной кислоты в кислоте образуется нерастворимый осадок сернокислого кальция (гипс - $CaSO_4$), обволакивающий мрамор так, что реакция может совершенно остановиться.

Можно было бы для этой цели взять мел, состоящий также из углекислой извести, но он слишком пористый, вследствие чего произойдет сильное вспучивание всей массы.

Угольный ангидрид есть газ бесцветный, без запаха и слегка кисловатый на вкус. Будучи в полтора раза тяжелее воздуха, углекислота трудно диффундирует, т. е. смешивается с ним.

Это легко доказать многими опытами, так например, из цилиндра, наполненного углекислотою, можно осторожно перелить его в другой, наполненный воздухом. Если в первом сперва сгорало зажженное дело, то после переливания оно

будет гореть в нем и тушить в том цилиндр, в который перешел углекислый газ. Если цилиндр, или вообще какой нибудь сосуд, наполнить углекислотой и потом бросить туда зажженные лучины, то они потухнут только до того слоя, в котором начинается атмосфера углекислоты, потому что углекислота тяжелее смешанных друг с воздухом.

Углекислый газ — тело прочное и вполне насыщенное, поэтому он не способен ни сам гореть, ни поддерживать горение; раскаленная свеча, спираль фосфора в нем потухают.

Лишь некоторые металлы способны гореть в углекислоте, причем они разлагают ее, окисляясь на счет ее кислорода и выделяя углерод; так действуют на нее раскаленный магний и калий.

Так как дыхание животных есть процесс медленного окисления, происходящий внутри организма, то понятно, что продуктом дыхания является углекислота.

Угольный ангидрид сам по себе не ядовит, но присутствие его в воздухе более 0,1% действует вредно на наш организм, вредно потому, что примесь его в этой пропорции чувствительно

нарушает нормальный состав воздуха; по уверениям некоторых физиологов человек может выдержать воздух, содержащий до 20% углекислого газа.

При сильном давлении (3 атмосферы при 0°) или же при охлаждении углекислота спускается в жидкость, кипящую при –78°. Такую жидкую углекислоту следует сохранять в толстых эбонитовых сосудах с эбонитовыми обручами при постоянном охлаждении во избежание взрыва.

Если дать жидкой углекислоте вытекать струей, то вследствие быстрого испарения части жидкости температура столь сильно понижается, что остальная жидкость замерзает и получается в виде снежных хлопьев. В этом виде углекислота сохраняется в течение долгого времени на открытом воздухе, потому что требуется для превращения в газ еще больше тепла, чем в жидкость виде.

Твердая углекислота, не смотря на свою низкую температуру, может быть безопасно положена на кожу, потому что находится в сферроидальном состоянии, т.е. постоянно отдыляет газ, недопускающий прикосновения к коже; но если кусок снегообразной углекислоты

сжать между пальцами, то произойдет сильное отмораживание, сходное с обжогом.

Смешивая взаимообразную углекислоту с эфиром - получают полужидкую массу, которую служит средством сильного искусственного охлаждения (-110°, одна из самых низких температур). Такая смесь может служить для превращения в жидкости многих газов, например хлора, закиси азота, сероводорода и др.

Под колоколом воздушного насоса испарение такой смеси произойдет гораздо быстрее, вследствие чего охлаждение еще больше.

В этом случае используется теплота вещества, другим способом превращенного в жидкость, например жидкий газ, жидкий сероводород и др.

Углекислый газ отчасти растворим в воде в количестве 1,8 об. углекислоты на один объем воды и 4,3 об. на 1 объем спирта при 0°. Растворение следует закону Дальтона.

В природе находятся некоторые источники вод, насыщенные углекислотой под давлением, вследствие чего при выходе на поверхность земли такие источники кипят, освобождая углекислоту.

Вся минеральная вода при своем приготовлении насыщается углекислотой под некоторым давлением, вследствие чего и превосходит ее атмосферное.

Содержание углекислоты в воде играет весьма важное значение в природе, потому что вода, содержащая этот газ, приобретает некоторые особые свойства; так она разрушает и растворяет многие вещества, нерастворимые и нездоровые в чистой воде; так например фосфорные и углекислые соли растворяются в воде, содержащей углекислоту. Дождевая вода, особенно протекшая через плодородную почву, содержит в растворе значительное количество углекислоты; просачиваясь далее, она может встретить слой известняка, т.е. углекислой извести и растворить ее. Если такая вода была насыщена углекислотой под давлением внутри земли, то количество углекислой извести, находящейся в растворе, может достигнуть значительных размеров и тогда при выходе на поверхность земли, по мере потери углекислоты, будет выделяться из раствора и углекислая известь.

Если такая вода просачивается по пористым и

входит въ пещеру, то испареніе ея будетъ медленное и вслѣдствіе того медленно будутъ образоваться въ ней сталактиты, гдѣ капаетъ вода, покрытая углекислой извести, совершенно сходные съ тѣми, какіе происходятъ въ нашемъ климатѣ гдѣ-нибудь при падніи снѣга на кровлю.

Подобныя образованія весьма часто встрѣчаются въ природѣ въ огромномъ развитіи, образуя такъ называемые сталактиты (т. е. спускающіеся сверху) и сталагмиты (образующіеся въ нижнихъ частяхъ пещеры). Иногда и тѣ и другіе сходятся вмѣстѣ и составляютъ цѣлыя колонны, наполняющія пещеру. Иногда въ такихъ пещерахъ знаменитыхъ своею достопримѣчательностью, какъ напримѣръ Антипаросская пещера въ Греческомъ Архипелагѣ.

Подобная причина опредѣляетъ и образованіе туфовъ, т. е. позднѣйшихъ слоевъ углекислой извести, образующихся около нѣкоторыхъ источниковъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ они выходятъ на поверхность земли.

Такіе туфы обыкновенно пористые и содержатъ раковины и растенія, облеченныя толстою

углекислой известью, осадившейся из воды источника, по мере выделения углекислоты.

Вследствие этого весьма понятно, что известковый раствор может проникнуть иногда в растения и наполнить всю их массу углекислой солью. Это составляет один вид окаменелых растений, — такие окаменелые растения не находятся в земле.

Растворение фосфорнокислой соли в воде, содержащей углекислоту, имеет весьма важное значение для питания растений, потому что все растения содержат в себе известь и фосфорную кислоту.

Углекислая вода способствует разрушению многих каменистых пород, извлекая из них известь, щелочь и др.

Содержание углекислоты в водяном растворе дает возможность питания и произрастания водяных растений. Хотя углекислота и растворяется в воде, но определенного соединения с ней не имеет, потому что водяной раствор углекислоты теряет на воздухе все то количество ее, которое не соответствует нормальному давлению, так что для углекислоты нет

соответствующего гидрата, правильнее сказать, эти гидраты очень непрочны, потому что и некоторые другие гидраты при некотором повышении температуры также не удерживают воды и разлагаются на воду и ангидрид или окисел.

Таков например гидрат извести, весьма постоянный при обыкновенной температуре, но при накаливании легко разлагающийся. Для углекислоты это непостоянство наступает не только при обыкновенной температуре, но также и при очень низкой температуре, которые получаются при испарении сжиженной углекислоты. Хотя гидрата углекислоты не существует, тем не менее мы можем судить о его составе по составу солей, или образующих.

Так, углекислота образует соли состава K_2CO_3, Na_2CO_3, Ag_2CO_3, то мы можем сказать, что угольная кислота должна быть состава H_2CO_3, т. е. должна быть образована из углекислоты и воды: CO_2+H_2O; каждый раз, как это тело образуется, оно разлагается на свои составные части – воду и углекислоту. Последнее тело есть газ и потому все кислоты, более его растворимые или менее его летучие, способны вытеснять его из солей. Соли

соответствующие углекислоте, происходят очень легко и встречаются повсюду.

Эти соли представляют соединения углекислоты с окислами, или продукты действия углекислоты на металлические или основные гидраты, например, едкое кали с углекислотой дает соль, известную под названием поташа:

$$CO_2 + 2KHO = H_2O + K_2CO_3$$

Кроме средней соли калия существует еще кислая — $KHCO_3$, из чего видим, что угольная кислота (H_2CO_3) двухосновная кислота. Все углекислые соли, кроме щелочных, нерастворимы в воде. Особенно легко получаются характерные осадки солей металлов второй группы: кальция, бария, стронция и магния; кислые углекислые соли этих металлов более растворимы, нежели средние (особенно сильно растворима соль магния), чем они отличаются от других металлов. Углекислые соли щелочных металлов все растворимы.

Пользуясь этим свойством, обыкновенно открывают присутствие углекислоты в газах, например в продуктах дыхания; для этого выдыхаемый воздух проводят через раствор гидрата окиси кальция, образующееся помутнение и доказывает присутствие

углекислоты (осадки этими металлами были не прозрачными, а кристаллическими).

Окись углерода (CO)

Другое кислородное соединение углерода — окись углерода, CO. Она получается при накаливании угля в струе углекислого газа:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Но для получения окиси углерода существует другой, гораздо лучший способ, основанный на стремлении серной кислоты отнимать воду и даже элементы воды от всевозможных соединений, в которых они только присутствуют. Таково, например, действие крепкой серной кислоты на щавелевую кислоту — органическое вещество, состава $C_2H_2O_4$, которая при этом разлагается так:

$$C_2H_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO.$$

Процесс этот можно представить так: серная кислота поглощает сперва кристаллизационную воду щавелевой кислоты, а затем, вследствие своего большого сродства к воде, заставляет оба водородные атома щавелевой кислоты соединиться с одним атомом 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 окись углерода и углекислоту.

$$C_2O_3 = CO_2 + CO.$$

Для освобождения образовавшейся окиси углерода от примеси одновременно с ним получающейся кислоты, — смесь газов пропускают через ряд промывных склянок с крепким раствором поташа и U-образную трубку, наполненную пемзой, смоченной также поташом, который и поглощает углекислоту, но не действует на окись углерода.

При быстром токе газов этим путем трудно удалить совершенно углекислоту, а поэтому окись углерода удобнее получать из муравьиной кислоты CH_2O_2, которая при слабом нагревании с серной кислотой распадается прямо на воду и окись углерода. Муравьиная кислота представляет щавелевую кислоту, из которой выделена частица углекислоты

$$C_2H_2O_4 - CO_2 = CH_2O_2$$

При действии серной кислоты на муравьиную получается вышеописанная реакция:

$$CO_2H_2 = H_2O + CO$$

В совершенно чистом состоянии окись углерода может быть получена через нагревание с серной кислотой так называемой желтой кровяной соли желтосинеродистого калия $K_4Fe(CN)_6$ (нагревают одну часть соли с 8 частями серной кислоты).

В дополнение к статье об угольной кислоте и окиси углерода упомянем еще одно углеродистое соединение, именно – хлор-окись углерода или хлорь-ангидрид угольной кислоты $COCl_2$, называемой иначе фосгеном. Соединение это получается взаимодействием окиси углерода и хлора под действием света. Это есть бесцветный и воздушный газ. Строение его такое $CO{=}\overset{Cl}{\underset{Cl}{}}$; таким образом он представляет гипотетический гидрат угольной кислоты H_2CO_3, в которой оба водные остатка замещены хлором.

Физические свойства окиси углерода не представляют чего либо характерного; это есть газ бесцветный, не имеющий запаха, до сих пор не превращенный в жидкость. Окись углерода весьма мало растворима в воде, а именно – 1 об. воды

растворяется при 0° – 0,03 объема окиси углерода. Растворимость его в спирте больше, а именно 0,2.

Химический характер окиси углерода весьма замечателен особенно потому, что она способна ко многим реакциям соединения; действительно, эта, имея, заключая кислорода менше, чем углекислота, недостаточно предела соединения, который свойствен углероду, а потому способна присоединять к себе различные вещества.

Так, окись углерода горит на воздухе, соединяясь при этом с кислородом и образуя углекислоту. Она горит характерным синим пламенем, отдавая 2400 единиц тепла (на одну часть) на единицу окиси углерода.

Смесь окиси углерода с кислородом взрывает от действия искры. Вследствие своей способности к соединению с кислородом, окись углерода действует как сильно восстановляющее средство, отнимая кислород от многества тел при нагревании причем сама обращается в углекислоту. Но, конечно, восстановительное действие окиси углерода распространяется только на такие окислы, которые довольно легко отдают свой кислород, каковы, например, окись ртути,

Если через накаленную окись меди пропустить окись углерода, то получается металлическая медь и углекислота, совершенно как будто бы действовал водород. Многие соли при (~~своем~~) накаливании отдают кислород окиси углерода, так например гипс – $CaSO_4$.

Окись углерода весьма вредно действует на организм: малое содержание ея въ воздухъ убиваетъ животныхъ. Это весьма важно для объясненія причины угара; если уголья въ печи не совсѣмъ прогорѣли и печь была закрыта, то, вслѣдствіе недостаточнаго притока воздуха, въ ней образуется окись углерода. Характерный угарный запахъ зависитъ отъ примѣси другихъ газовъ, образующихся при неполномъ сгораніи частицъ угля, слѣдовательно тѣмъ, какъ чистая окись углерода запаха не имѣетъ.

Проникая черезъ дыхательные пути въ кровь, окись углерода образуетъ съ гемоглобиномъ соединеніе, подобное тому, которое онъ, гемоглобинъ, образуетъ съ кислородомъ. Впрочемъ причина угара еще не вполнѣ достовѣрна. Должно замѣтить, что при неполномъ сгораніи уголь образуетъ кромѣ угольнаго ангидрида и окиси углерода еще и другія вещества,

при которых иные действуют также ядовито на организм. Сюда относятся Синильная кислота CNH, ацетилен C_2H_2 и др.

Сернистый углерод (CS_2)

С серою углерод дает соединение, вполне аналогичное и соответствующее высшему его кислородному соединению CO_2, — именно сернистый углерод CS_2.

Это соединение образуется всегда прямым путем при встрече паров серы с раскаленным углем.

Сернистый углерод имеет довольно обширное применение в технике и потому готовится в довольно большом количестве следующим путем: Глиняная реторта, имеющая вид бутыли, вмазывается в печь, способную давать высокую температуру. В горло этой реторты вмазывают две трубки: одну отводящую, другую — широкую фарфоровую, доходящую до самого дна. В реторту плотно набивают уголь, который и накаливают весьма сильно. В фарфоровую трубку бросают куски серы, которые, падая на дно, расплавляются и обращаются в пары.

Пары эти реагируют с раскаленным углем

и дают сернистый углерод, который и улетучивается. Продукты проходят сперва через маленький приемник, служащий преимущественно для улавливания паров свободной серы, не успевшую соединиться с углем, затем в обладенный приемник собирается сернистый углерод. Первый продукт обыкновенно не чист и сильно отчасти с сероводородом, а главным образом с серою. Чтобы очистить его, взбалтывают и оставляют его долгое время с водною щелочью, которая не растворяет сернистого углерода в слабой водной своем растворе. Обыкновенно взбалтывают его с известковым молоком (известковое молоко есть разболтанный в воде аморфный порошок ~~гидрата~~ гидрата окиси кальция, полученный из гашения безводной окиси кальция в избыток воды), затем осушают с хлористым кальцием, отделив от водной жидкости, с которой сернистый углерод не смешивается; после того его вторично перегоняют при небольшом нагревании, и таким он поступает в продажу.

Чтобы еще более очистить сернистый кальций от избытка серы его долгое время отгоняв-

лать съ металлической или хлорной ртутью; совершенно же удалить серу 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 нерастворимъ въ водѣ, тяжелѣе ея и при вливаніи падаетъ на дно въ видѣ цѣльной большой капли.

Кипитъ при 47°. При долгомъ дѣйствіи солнечнаго свѣта окрашивается въ эсентованный цвѣтъ, что производитъ вѣроятно разложеніе сѣрнистаго углерода на сѣру и Cs (Cs — твердое тѣло, краснаго цвѣта, удѣльнаго вѣса 1,31). На воздухѣ горитъ голубоватымъ пламенемъ, образуя SO_2 и CO_2. Замѣчательно легко воспламеняются его пары: достаточно прикосновенія слабонагрѣтой стеклянной палочкой, чтобы зажечь ихъ.

Сѣрнистый углеродъ довольно вреденъ для животныхъ и потому слѣдуетъ остерегаться вдыхать его паръ.

Одно изъ замѣчательныхъ свойствъ сѣрнистаго углерода — это способность легко растворять многія вещества, нерастворимыя въ другихъ жидкостяхъ,

например – фосфоры, спирт, каучук, смолы и пр.

На этом основано главным образом применение его в технике. Сернистый углерод часто служит для извлечения разных масел, не идущих в пищу, напр. льняного и пр.; которые простым отделением семян не могут быть извлечены вполне.

Кроме того сернистый углерод употребляется для вулканизирования каучука. Чистый каучук представляет черную густую массу, которая растягается и прилипает от самого небольшого нагревания и вследствие этого непригодна на практике во многих случаях. Чтобы сделать ее пригодной, ее пропитывают серой (вулканизируют) и в таком состоянии образуется всем известный плотный серый каучук.

Сернистый углерод употребляется также для приготовления мастики для склейки каучуковых вещей.

На ядовитости паров сернистого углерода основано другое его применение: на юге России идет на истребление сусликов; в норы их, предварительно разрыхлив всю выброску, наливают самое незначительное количество сероуглерода; пары его на столько ядовиты, что убивают

выделяется масса сульфидов.

Сероуглерод можно рассматривать, как ангидрид сероугольной (или сульфоугольной) кислоты H_2CS_3, так как, будучи ↓ нерастворим в воде, он легко растворяется в водном растворе сернистых щелочей, образуя соли, аналогичные солям угольной кислоты:

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3$$

Эта же соль образуется при растворении сероуглерода в крепкой едкой щелочи, только в последнем случае сильная с углекислой щелочью:

$$6KHO + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + K_2CO_3 + 3H_2O.$$

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 самостоятельную радикальную группу, как бы за особый элемент, называемый цианом, или синеродом, подобно однохлористой группе аналогия,

считаемой также за самостоятельный элемент. Как сказано нами уже выше фрагмент во всех соединениях есть особый радикал, особая группа, переходящая без изменения в производные этого соединения. Так например, серная кислота имеет радикальную группу SO_2 – сульфурил: $\{SO_2-HO\}$, $\{SO_2-Cl\}$; азотная – NO_2, азотил: $\{NO_2-HO\}$ и пр.

Цианъ, хотя подобенъ отчасти такимъ радикаламъ, тѣмъ не менѣе во многомъ онъ отъ нихъ отличается и скорѣе очень близко подходитъ по свойствамъ къ галлоидамъ. Представляя собой соединеніе одного атома углерода съ однимъ атомомъ азота, синерод играетъ роль одноатомнаго элемента, соединенія котораго многочисленны и весьма разнообразны. Особенно характерно для синерода то, что въ свободномъ состояніи частица CN существовать не можетъ, а тотчасъ же по выдѣленіи она удваивается, 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., при чемъ съ послѣдними соединяется непосредственно – $(CN)_2 + Cl_2 = 2CNCl$.

Также синерод способен прямо реагировать с некоторыми металлами, например – калием при нагревании горит в синероде, давая синеродистый калий – KCN.

В виду такого элементарного свойства синерода ему предложен особый знак – Cy (циан).

Азот с углеродом прямо не соединяется ни при каком накаливании; но соединение может произойти, если накаливание произведут в присутствии щелочи, которая представляет возможность образующемуся циану соединиться с ней. Таким образом, если уголь смешать со щелочью и накаливать в струе азота, то продуктом реакции получится синеродистый калий – KCy.

Еще легче произведить реакцию, если азот взять не газообразный, а в виде органических азотистых соединений. Таким образом и поступают на практике для получения синеродистых соединений, которые и имеют обширное применение как в лаборатории, так и в технике. Именно – берут органические азотистые вещества, преимущественно животного происхождения, например – рога, шерсть, обрезки кожи и т. п., смешивают с поташем K_2CO_3 и подвергают сильному накаливанию. Орга-

нические вещества дают как азот, так и уголь, которые соединяясь с калием и между собою, дают синеродистый калий. По окончании реакции черную сплавленную массу выщелачивают водою, причем в раствор, кроме цианистого калия, переходит и избыток поташа. Такой нечистый цианистый калий и поступает в продажу. На практике готовится не цианистый калий, а желтая кровяная соль — $4KCy.FeCy_2$.

Для получения свободного синерода пользуются тем, что некоторые металлы, так называемые благородные металлы, при нагревании их синеродистых соединений, легко выделяются в свободном состоянии освобождая цианы; к таким металлам относятся платина, серебро и отчасти ртуть.

Обыкновенно для этого употребляется синеродистая ртуть $HgCy_2$ (аналог хлорной ртути) — бывает кристаллическое вещество, которое при накаливании легко распадается на ртуть и синерод — газ, который и является в состоянии частицы — Cy_2.

Синерод или циан есть бесцветный, ядучий и ядовитый газ, легко сгущающийся при охлаждении в бесцветную жидкость, нерастворимую в воде, удельного веса 0,86. Она кипит около 20°.

Вода растворяет этот газ в довольно значительном количестве, а именно 4½ объема, спирт — 23 объема, но такие растворы не постоянны. Цианъ зажженный на воздухе горитъ красноватымъ пламенемъ, образуя углекислоту и азотъ.

Кромѣ газообразнаго синерода извѣстно другое его видоизмѣненіе. Если при добываніи синерода реакцію довести до конца, то въ ретортѣ останется бурое порошкообразное вещество, называемое паранціаномъ; это есть тотъ же синеродъ, только въ уплотненномъ состояніи; его частица равна $(CN)_3$ или C_3N_3. При продолжительномъ нагрѣваніи паранціанъ переходитъ въ обыкновенный синеродъ.

Это явленіе уплотненія называется полимеризаціей.

Соединенія синерода.

Какъ самая группа ціана сродна съ галлоидами, такъ и соединенія его сходны въ сильной степени съ галлоидами. Съ водородомъ ціанъ даетъ синеродистоводородную или синильную кислоту HCN. Эта кислота получается совершенно подобно галлоидоводородамъ, т. е. при синеродистыхъ металловъ при дѣйствіи сѣрной кислоты, напр.

$$KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + ClH$$

$$KCy + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCy.$$

Но на практике этот способ неприложим по той причине, что синильная кислота есть слабая кислота и легко вытесняется даже угольной кислотой. При употреблении самого слабого раствора реакция будет немедленно опасно бурной, так как сразу выделится масса синильной кислоты, которая не может быть вся уловлена, что, по причине ее ядовитости весьма опасно. Вследствие этого употребляют не синеродистый калий, а желтую кровяную соль или желтистосинеродистый калий K_4FeCy_6.

Эта двойная соль представляет соединение синеродистого калия с синеродистым железом:

$$4KCy + FeCy_2 = K_4FeCy_6$$

При действии серной кислоты она разлагается, выделяя правильную струю синильной кислоты, которую можно регулировать подогреванием.

В виду сильной ядовитости не готовится прямо синильная кислота безводная, а сперва ее водный раствор, причем принимаются особые предосторожности. Реторта, в которой находится слабая желтой кровяной соли и серной кислоты, нуж-

ет особое расположеніе: она соединяется герметически съ холодильникомъ, а затѣмъ съ пріемникомъ, хорошо охлажденнымъ. Весь приборъ располагаетъ подъ тягой. Выдѣляющаяся при нагрѣваніи сильная кислота смѣшана съ парами воды: пары эти сгущаются еще въ носикѣ реторты и стекаютъ каплями обратно; сильная же кислота, какъ болѣе летучее вещество, идетъ далѣе, охлаждается на пути и сгущается въ пріемникѣ.

При этомъ получается всетаки водная кислота, такъ какъ часть паровъ воды всетаки переходитъ въ пріемникъ. Въ такую кислоту вносятъ осторожно (во избѣжаніе нагрѣванія) хлористый кальцій, поглощающій воду (продолжаютъ это, пока хлористый кальцій растворяется).

Такъ какъ сильная кислота, будучи растворима въ водѣ, совершенно нерастворима въ водномъ растворѣ хлористаго кальція, то она всплываетъ на верхъ отдѣльными слоями; тогда ее сливаютъ и осторожно перегоняютъ осторожно – при слабомъ нагрѣваніи digestorii и сильномъ охлажденіи пріемника. Все это должно производиться подъ тягой и съ чрезвычайной осторожностью по причинѣ громадной ядовитости сильной кислоты.

Синильная кислота есть бесцветная летучая жидкость, обладающая весьма характерным запахом горькаго миндаля. Точка кипѣнія ея весьма низка: 26–27°. Она легче воды, уд. вѣс 0,7. Сохранять долго не можетъ, такъ какъ весьма непрочна и разлагается даже при совершенно устраненномъ доступѣ воздуха. Водной растворъ синильной кислоты разлагается съ выдѣленіемъ амміака и муравьиной кислоты, которые при этомъ соединяются въ муравьинноамміачную соль:

$$NCH + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3$$
$$CH_2O_2 + NH_3 = CH(NH_4)O_2$$

Образующійся муравьинноаммоній при нагрѣваніи отдаетъ воду и снова образуетъ синильную кислоту.

При разложеніи безводной синильной кислоты происходятъ разнообразныя и часто непредвидѣнныя реакціи, но во всѣхъ случаяхъ замѣчается выдѣленіе газовъ. Поэтому весьма опасно сохранять безводную синильную кислоту въ совершенно сосудахъ, которые отъ внутренняго давленія могутъ лопнуть.

Синильная кислота есть одинъ изъ сильнѣйшихъ ядовъ: одна капля, помѣщенная на языкъ собаки,

моментально убивает ее. Действие ея заключается въ томъ, что она производитъ параличъ мозга и всей нервной системы.

Въ виду этого она находитъ применение въ медицине, причемъ ее въ небольшой дозе даютъ для успокоения нервовъ. Самымъ обыкновеннымъ домашнимъ средствомъ служатъ, напримеръ, лавровишневыя капли, получаемыя вываркой листьевъ лавровишневаго дерева и содержащія небольшое количество синильной кислоты.

Синильная кислота образуется при раздроблении зеренъ нѣкоторыхъ миндалевидныхъ деревьевъ, – миндаля, вишни и т.п. Въ зернахъ этихъ плодовъ собственно нѣтъ синильной кислоты готовой, а только два вещества: амигдалинъ, – азотистое вещество весьма сложнаго состава и другое – эмульзинъ – вещество, обладающее свойствомъ фермента (брожжинаго вещества); действіе эмульзина на амигдалинъ похоже на действіе 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 CNH, 2, глюкозу или сахаръ, $C_6H_{12}O_6$ и 3, бензойный альдегидъ или масло горькихъ миндалей C_7H_6O

Амигдалин и эмульзин находятся в различных, несообщающихся между собою, ячейках, а потому и не могут реагировать между собою (сухие и целые зерна горького миндаля не пахнут); при раздроблении же и соприкосновении с водою, в которой растворяются оба, они реагируют тотчас же.

В сладких миндалях амигдалина нет, поэтому, если к сладкому миндальному молоку прибавить амигдалину, то тотчас же появляется характерный запах вследствие образования синильной кислоты и горького миндального масла.

В последнее время такое искусственно приготовленное горькое молоко заменило собой лавровишневые капли, так как в последнем случае невозможно определить и узнать содержание синильной кислоты в жидкости, что легко исполнить в первом.

Так как синильная кислота есть весьма сильный яд, также как и ея растворимыя соли, то весьма важно иметь средства для открытия ея в случаи отравления. По причине ея легкой разлагаемости только в первое время по смерти можно открыть ея присутствіе; уже на третій день обыкновенно она разрушается совершенно.

Первым средством-признаком служит его характерный запах; но это весьма шаткий признак. Гораздо более ценное указание на его присутствие дает реакция щелочных солей его с солями железа; эта реакция основывается на образовании двойной соли $K_4Fe Cy_6$ — железистосинеродистого калия.

Синеродь с железом образует два соединения: одно $Fe Cy_2$, соответствующее закиси железа — FeO и другое Fe_2Cy_6, соответствующее окиси железа Fe_2O_3.

Эти два соединения способны растворяться в синильной кислоте с образованием соединений, содержащих:

$4 KCy . Fe Cy_2$ — закисное соединение и

$6 KCy\ Fe_2Cy_6$ — окисное соединение.

Первое из них носит название желтой соли и есть железисто синеродистый калий, а второе — красная соль, или железосинеродистый калий.

Эти соединения можно рассматривать, как двойные соли на подобие, например, $Mg Cl_2 NH_4Cl$ — двойной аммиачно магнезиальной соли, но некоторые свойства этих солей заставляют рассматривать их иначе образованными. Так, в этих солях характер железа совершенно скрывается: его нельзя открыть реактивами на железо, кроме того при действии кислот на подобные соединения не вы-

дляется синильная кислота, как следовало бы ожидать, а образуется водородное соединение, носящее характер кислоты, состава $FeCy_2 \cdot 4HCy$ и $Fe_2Cy_6 \cdot 6HCy$.

$$4KCy.FeCy_2 + 4HCl = 4KCl + FeCy_2 \cdot 4HCy$$

$$6KCy\,Fe_2Cy_6 + 6HCl = 6KCl + Fe_2Cy_6 \cdot 4HCy$$

Это дает возможность смотреть на желтую кровяную соль, как на соль кислоты H_4FeCy_6, т. е. предположить существование особого кислотного радикала $FeCy_6$ для закисных солей и Fe_2Cy_{12} для окисных. Тогда эти двойные соли можно рассматривать как соли особых кислот: желтосинеродистоводородной кислоты $H_4Fe_2Cy_6$ и желтосинеродистоводородной кислоты $H_6Fe_2Cy_{12}$, и их состав будет написан так: K_4FeCy_6 – желтая соль, $K_6Fe_2Cy_{12}$ – красная соль.

Обе кислоты получены в свободном состоянии. Они дают ряд солей, представляющих собою для тяжелых металлов нерастворимые в воде тела различных характерных цветов.

Весьма замечательны железные соли этих кислот; так, при действии на желтую кровяную соль солями окиси железа, например, Fe_2Cl_6, выпадает весьма обильный синий осадок так называемой берлинской лазури, представляющей собою

желтую соль (окиси) железистосинеродистоводородной кислоты (H_4FeCy_6):

$$3K_4FeCy_6 + 2Fe_2Cl_6 = Fe_4(FeCy_6)_3 + 12KCl.$$

При незначительном количестве железа получается синее окрашивание жидкости. Подобная же соль существует и для кислоты $H_6Fe_2Cy_{12}$. Если действовать на красную соль какою нибудь солью закиси железа, то произойдет реакция двойного обмена и образуется железная соль (закиси) железосинеродистоводородной кислоты:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 3FeCl_2 = Fe_3(Fe_2Cy_{12}) + 6HCl.$$

Полученное вещество $Fe_3(Fe_2Cy_{12})$ представляет собою темносиний осадок, так называемой турнбулевой сини, весьма похожей на берлинскую лазурь.

Берлинская лазурь, имеющая состав $Fe_4(FeCy_6)_3$, т.е., представляющая такую кислоту H_4FeCy_6, в которой весь водород замещен железом, нерастворима в воде, но при некоторых условиях, например при кипячении желтой кровяной соли, образуются вещества, по внешнему виду весьма похожие на берлинскую лазурь, но по своему химическому составу представляющие такую кислоту H_4FeCy_6, в которой часть водорода (кроме железа) замещена еще и K:

$$2K_4FeCy_6 + Fe_2Cl_6 = 2FeKFeCy_6 + 6KCl.$$

Эти двойныя соли обладаютъ способностью растворяться въ водѣ и тѣмъ въ большей степени, чѣмъ больше калія будетъ находиться въ частицѣ этой соли.

Такимъ образомъ берлинская глазурь, полученная осажденіемъ нестираторнаго эксцесса избытками желтой кровяной соли, способна до нѣкоторой степени растворяться въ водѣ съ синимъ цвѣтомъ.

То же замѣчается и относительно турнбулевой сини.

При дѣйствіи на берлинскую глазурь щелочей, напримѣръ, ѣдкаго кали, происходитъ обратная реакція: образуется желтая кровяная соль и гидратъ окиси желѣза ($Fe_2(HO)_6$), выдѣляющійся въ видѣ бураго хлопьевъ:

$$Fe_4(FeCy_6)_3 + 12KHO = 3K_4FeCy_6 + 2Fe_2(HO)_6 \quad \text{или}$$
$$2FeK(FeCy_6) + 6KHO = 2K_4FeCy_6 + Fe_2(HO)_6.$$

Совершенно такая реакція замѣтна по исчезновенію синяго окрашиванія, которое снова появляется при прибавленіи свободной кислоты.

На практикѣ, при изслѣдованіи внутренностей, ихъ обливаютъ ѣдкимъ кали при кипяченіи, причемъ вся бывшая тамъ синильная кислота переходитъ въ желтистый калій. Этотъ растворъ упа-

ривают и обрабатывают раствором соли окиси, содержащей закись и окись вместе; обыкновенно берут окисный купорос $Fe_2(SO_4)_3$ (соль закиси всегда при стоянии на воздухе отчасти переходит в соль окиси). Затем на всю окисленность (бурую, выделившуюся окисью железа) действуют соляной кислотой; появление синей окраски указует на присутствие синильной кислоты.

С галлоидами цианъ соединяется в пропорциях количествах.

Хлористый синерод (CyCl)

Хлористый синерод образуется при прямом действии хлора на цианъ; обыкновенно же получается действием хлора на синильную кислоту

$$HCy + Cl_2 = HCl + CyCl.$$

Это окисленность, кипящая при 15° — такое тело получается, если действовать хлором на водную кислоту в темноте; но на безводную кислоту хлор реагирует иначе: продуктом получается не окисленный хлористый цианъ, а твердое тело, состава Cy_3Cl_3.

Это свойство уплотняться, до тетрамерородного хлорида весьма характерно для синерода и его соединений.

Синеродъ, подобно галоидамъ, имѣетъ кислородныя соединенія, именно: синеродную или ціановую кислоту CyHO, соотвѣтствующую хлорноватистой кислотѣ ClKO.

Соль ея (калійная) легко получается, если прокаливать синеродистый калій CyK съ веществами, заключающими избытокъ кислорода; при этомъ ціанистый калій переходитъ въ KCyO. Основаніе это полученія на томъ, что ціанистый калій легко окисляется; этою его способностью между прочимъ часто пользуются въ лабораторіяхъ для реакціи раскисленія многихъ веществъ.

Для приготовленія ціановокислой соли берутъ желтую кровяную соль; она при накаливаніи разлагается, обращая ціанистый калій и окислы желѣза. Эту соль смѣшиваютъ съ поташемъ и сурикомъ (Pb_3O_4), который весьма богатъ кислородомъ и накаливаютъ; поташа же долженъ быть въ избыткѣ.

Смѣсь плавится, ціанистый калій отнимаетъ кислородъ отъ сурика и переходитъ въ KCyO, а желѣзо выдѣляется въ видѣ окиси. По окончаніи плавленія смѣсь окиси желѣза и свинца, нерастворимые въ водѣ и растворимый ціановокислый калій, который легко выщелачивается.

Его можно приготовить еще прямымъ сплавле-

ніемъ ціанистаго калія съ сурикомъ.Ціановокислый калій (KCyO) служитъ для полученія всѣхъ другихъ соединеній этой кислоты.

Но свободная синеродная кислота не можетъ быть получена чрезъ него, при дѣйствіи, по общему способу, сѣрной кислотой на ея соли, хотя она и летуча.

При дѣйствіи сѣрной кислоты при нагрѣваніи на синеродный калій – выдѣляется углекислый газъ, какъ будтобы мы имѣли дѣло съ углекислой солью; причина заключается въ томъ, что ціановая кислота въ моментъ выдѣленія тотчасъ же разлагается, реагируя съ водою – и образуя углекислоту и амміакъ:

$$CNHO + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Поэтому для приготовленія свободной ціановой кислоты прибѣгаютъ другой путь, именно, для этого употребляютъ ея полимерное соединеніе, такъ называемую ціануровую кислоту, $Cy_3H_3O_3$, представляющую какъ бы ціановую кислоту, но только съ тройнымъ количествомъ атомовъ въ частицѣ.

Ціануровая кислота, о которой будетъ сказано ниже, готовится чрезъ мочевину; при нагрѣваніи она распадается на три частицы ціановой кислоты.

Свободная ціановая кислота есть жидкость съ острымъ запахомъ, весьма летучая, съ водою легко-

реагирует, при сохранении снова переходит в цианистую кислоту. Соли же ее имеют совершенно обратный характер и гораздо прочнее солей синильной кислоты.

Из всех солей наиболее замечательна аммиачная соль $Cy(NH_4)O$. Получается она в чистом виде нагреванием $CyHO$ с аммиаком. Это есть растворимое кристаллическое тело. Если эту соль нагреть, то в ней происходит простое перемещение атомов, результатом которого является новое тело, представляющее собою один из продуктов, вырабатываемых нашим организмом, именно, мочевина, которая, как показывает самое название, находится в моче человека и животных и представляет продукт окисления различных азотистых соединений, поступающих в наш организм.

Реакция эта впервые произведена в 1828 г. Вёлером и имела весьма важные последствия, так как это было первое вещество вырабатываемое организмом животных, которое было получено искусственно, между тем как до тех пор полагали, что органические вещества могут образоваться лишь только в организме под влиянием таинственной жизненной силы.

С тех пор синтез органических соединений рас-

чительно увеличился и в настоящее время почти все они могут быть получены искусственно в лаборатории. Мочевина есть, так называемый карбамид или иначе, амид угольной кислоты.

Амидами называются такие кислотные производные, в которых водные остатки замещены амидными остатками или амидом NH_2. Угольная кислота, как двухосновная, может иметь два амида, при чем один или оба водных остатка ей, $CO{<}^{HO}_{HO}$ могут быть замещены группою NH_2.

Мочевина именно представляет второй, полный амид. Структурная ее формула $CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$.

Превращение амидов в щелочно-аммиачной соли выражается таким образом: $Cy(NH_4)O = CO(NH_2)_2$.

Мочевина есть кристаллическое бесцветное тело, растворимое легко в воде и спирте; довольно легкоплавкое. При нагревании, или еще лучше, при пропускании хлора через растворенную мочевину, она переходит в цианурновую кислоту, выделяя NH_3:

$$3CO(NH_2)_2 = C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3.$$

Цианурновая кислота получается именно этим путем. Это есть кристаллическое тело, растворимое в воде; при нагревании, как мы знаем, она переходит в циановую кислоту.

Въ виду большой аналогіи между кислородомъ и сѣрой, синеродъ, подобно другимъ элементамъ, имѣетъ сѣрнистый производный, подобный его кислороднымъ соединеніямъ. Именно, для него извѣстны сѣрноціановая или родановая кислота $CyHS$, аналогичная ціановой кислотѣ $CyHO$. Соли этой кислоты получаются подобно ціановымъ солямъ: накаливаютъ желтую кровяную соль съ сѣрой и поташемъ; при этомъ, какъ извѣстно, получается синеродистый калій, который, соединяясь съ сѣрой, образуетъ роданистый или сѣрносинеродистый калій; распредѣленіе атомовъ въ этомъ соединеніи такое: $C\overset{N}{=}S\text{-}K$.

Этимъ способомъ приготавливаютъ это соединеніе; по окончаніи реакціи сплавленная масса содержитъ роданистый калій, избытокъ сѣры, поташъ и окись желѣза. Для выдѣленія роданистаго калія изъ смѣси, массу обрабатываютъ спиртомъ, который хорошо растворяетъ $KCyS$; другія же вещества нерастворимы; изъ спиртового раствора роданистый калій выкристаллизовывается.

Роданистый калій представляетъ безцвѣтные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые въ H_2O, даже притягивающіе влагу изъ воздуха и потомъ расплывающіеся. Роданистый калій употребляется въ практикѣ, какъ самый чувствительный реактивъ на

соли окиси железа. При прибавлении его к раствору, содержащему соль закиси железа (обе представляют безцветные растворы) жидкость окрашивается в красный цвет, оставаясь при этом прозрачною.

Реактив этот настолько чувствителен, что с помощью его можно открыть следы железа. Окрашивание это производит вследствие образования роданового железа, растворимого в воде и разлагаемого избытком роданистого калия, поэтому следует остерегаться прибавлять избыток последнего, особенно при открытии следов солей окиси железа.

Свободная родановая кислота может быть получена, если нерастворимую родановую соль ртути или серебра разболтать в воде и через жидкость пропускать некоторое время сернистый водород; тогда образуется осадок сернистой ртути (HgS), а в водном растворе останется родановая кислота $HCyS$, которая в таком состоянии еще может сохраняться долгое время, в чистом же виде непрочна и легко разлагается.

Из солей родановой кислоты отметим еще наиболее употребительную родановую соль окиси ртути, которая получается смешением роданистого калия и азотнокислой окиси ртути в виде белого творожистого осадка; будучи собран на фильтре и высушен, он

обладает способностью гореть, причем замечается весьма странное явление: зажженный кусок при горении увеличивается в объеме в несколько раз, образуя длинную, вьющуюся ленту, что и подало повод назвать это соединение, употребляемое в недавнее время как игрушка, но запрещенное вследствие своей ядовитости, фараоновой змеею. АС.

Конец.

МОСК. МОХИН.-МАШИНОСТР. ИН-Т
БИБЛИОТЕКА
ИМ. Н. Э. БАУМАНА

Бухгольцев

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ

ХИМІЯ

Лекціи проф. А. А. Колли

Часть II-ая

Изданіе Л. К. Лейхманъ
1895 г.

Периодическая система элементовъ.

При разсмотрѣніи каждой группы изъ пройденнаго курса объ элементахъ металлоидного характера всегда обращалось вниманіе на то, что между элементами всякой группы существовала нѣкоторая законность въ ихъ свойствахъ; напримѣръ, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса увеличивался удѣльный вѣсъ и т. д. Эта законность обнаруживается еще болѣе, если мы расположимъ всѣ элементы въ рядъ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса. Именно въ такомъ ряду мы замѣчаемъ, что черезъ извѣстное число элементовъ или черезъ опредѣленный числовой періодъ физическія и химическія свойства элементовъ повторяются, что указываетъ на однаковость природы этихъ индивидуумовъ. Чтобы показать эту правильность, выпишемъ нѣсколько элементовъ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, оставляя пока водородъ въ сторонѣ:
Li, Be, B, C, N, O, Fl, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca..... Разсматривая этотъ рядъ, мы найдемъ, что элементы, сходные по своимъ

свойствамъ, встрѣчаются черезъ шесть элементовъ въ седьмой; напримѣръ, Li по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ сходенъ съ Na и K, Be сходенъ съ Mg и Ca, B – съ Al, C – съ Si, N – съ P, O – съ S, Fl – съ Cl. Дѣйствительно, намъ уже извѣстно, что по свойствамъ C и Si находятся въ одной группѣ, N и P также являются членами группы азота и т. д. Для того, чтобы полнѣе выяснить аналогичность элементовъ и періодичность ихъ свойствъ, напишемъ порядокъ первыхъ въ видѣ таблицы, располагая такимъ образомъ, чтобы первый періодъ т. е. отъ Li до Fl включительно составлялъ одну строчку, второй (Na, Mg, Al.... и Cl) образовалъ бы вторую строчку и т. д.; тогда оказывается, что сходные элементы находятся въ вертикальныхъ рядахъ, образованныхъ такимъ расположеніемъ, что видно на прилагаемой таблицѣ. Итакъ эта таблица является естественной классификаціей элементовъ, а законность періодичности свойствъ ихъ называется закономъ Менделѣева, который формули-

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				RH_4	RH_3	RH_2	RH	
Ряды 1	$H=1$							
2	$Li=7$	$Be=9$	$B=11$	$C=12$	$N=14$	$O=16$	$Fl=19$	
3	$Na=23$	Магний $Mg=24$	$Al=27$	$Si=28$	$P=31$	$S=32$	$Cl=35,5$	
4	$K=39$	$Ca=40$	Скандий $Sc=44$	Титан $Ti=50$	ванадий $V=51$	Хром $Cr=52,4$	Марганец $Mn=54,8$	$Fe=55,9$; Кобальт $Co=58,6$; Никель $Ni=58,6$
5	$Cu=63$	Цинк $Zn=64,9$	$Ga=70$	$Ge=72$	$As=75$	Селен $Se=79$	$Br=80$	
6	Рубидий $Rb=85$	Стронций $Sr=87$	Иттрий $Y=89,6$	Цирконий $Zr=90,4$	Ниобий $Nb=93,7$	Молибден $Mo=96$		Рутений Родий Палладий $Ru=101,4$; $Rh=103$; $Pd=106$
7	$Ag=107,7$	$Cd=111,7$	Индий $In=113,4$	Олово $Sn=117$	сюрьма $Sb=120$	Теллур $Te=126$	$J=126,5$	
8	Цезий $Cs=132$	$Ba=137$	Лантан $La=138,5$	Церий $Ce=141,2$				142 Дидим 129 Лантан
9								
10			Итербий $Yb=172,6$		Тантал $Ta=182$	Вольфрам $W=183,6$		Осмий Иридий платина $Os=191$; $Ir=192,5$; $Pt=194$
11	$Au=197$	$Hg=200$	Таллий $Tl=203,6$	Свинец $Pb=206$	Висмут $Bi=208$			
12				Торий $Th=232$		Уран $Ur=240$		
	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	

мируется слѣдующимъ образомъ: свойства простыхъ тѣлъ, а также и свойства ихъ соединеній находятся въ періодической зависимости отъ величины атомныхъ вѣсовъ. 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, при чемъ тѣ геометрическія 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 неполным изоморфизмом.

Полный же изоморфизм характеризуется тем, что каждый кристалл будет заключать в себе обе кристаллизуемые соли, при чем количество одной относительно другой может быть крайне разнообразно. Примером такого явления можно привести двойные соли, между прочим, квасцы. Обыкновенные, алюминиевые, квасцы в составе своем выражаются формулой:

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O.$$

На подобном соединении можно ясно показать сходство природы элементов; именно, оказывается, что можно получить одинаковыя кристаллическия формы квасцов, если заместить K его аналогами, Li, Na или также радикальной группой NH_4, аммонием, играющим роль основания; на место же S можно поставить Se, Te или Cr, а алюминий замещается другими сходными с ним элементами; и во всех этих случаях кристаллы будут иметь одну и ту же фор-

му. Если же мы станем замѣнять какой-нибудь изъ этихъ элементовъ другимъ, ему не сходнымъ, то окажется, что это, при условіи сохраненія той же кристаллической формы, невозможно. Такимъ образомъ изоморфизмъ является цѣлительнымъ, а слѣдовательно и опредѣленнымъ распознавателемъ сходства соединеній.

Переходя теперь къ объясненію 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; такъ, первая группа образуетъ 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. каждая группа въ высшихъ кислородныхъ соединеніяхъ отличается отъ типа предыдущей группы на атомъ кислорода. Чтобы привести примѣры, обратимся къ послѣднимъ четыремъ группамъ, большинство членовъ которыхъ уже изучены нами; такъ, углеродъ образуетъ соединеніе CO_2, $P - P_2O_5$, членъ шестой группы S даетъ соединеніе SO_3, и наконецъ галлоидная группа даетъ окислы типа R_2O_7, хотя и мало постоянные; напримѣръ, соединеніе J съ O, ангидридъ іодной кислоты, имѣетъ составъ J_2O_7.

Такимъ образомъ законность кислородныхъ соединеній легко обнаруживается при разсмотрѣніи состава высшихъ окисловъ: она заключается въ томъ, что съ возвышеніемъ атомнаго вѣса увеличивается способность элементовъ присоединять бо́льшее количество кислорода.

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

тая — RH_3, шестая - RH_2, седьмая — RH. Такъ мы знаемъ, что C образуетъ съ H газъ CH_4, метанъ, членъ пятой группы N даетъ соединеніе NH_3, амміакъ, O образуетъ H_2O, а Cl — HCl. Изъ этихъ примѣровъ можно вывести заключеніе, что способность элементовъ соединяться съ водородомъ 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 Li есть металлъ, Na уже болѣе энергичное основаніе, K еще болѣе, Rb энергичнѣе калія и самое энергичное основаніе есть Cs; во второй группѣ самымъ энергичнымъ металломъ является Ba; въ третьей B по свойствамъ считается и металломъ, и металлоидомъ, а Al 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 C — металлоидъ, Si обладаетъ отчасти и тѣми, и другими свойствами, а Pb уже металлъ; въ пятой группѣ N и P металлоиды, As

уже имѣетъ слабо-выраженныя металлическія свойства (его блескъ), Sb и металлъ, и металлоидъ, а Bi 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 J обладаетъ металлическимъ блескомъ. Если же разсматривать свойства металличности въ ряду, то замѣчается, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса уменьшаются металлическіе признаки. Напримѣръ, Li металлъ, Be — также металлъ, B — и металлъ, и металлоидъ, C и затѣмъ всѣ остальные N, O, Fl уже металлоиды. Изъ этихъ же положеній вытекаетъ, что въ послѣднихъ четверехъ группахъ съ уменьшеніемъ атомнаго вѣса увеличивается металлоидный характеръ элементовъ. Кислородныя и водородныя соединенія указываютъ намъ нѣкоторую законность въ распредѣленіи между элементами эквивалентности; но, такъ какъ эквивалентность узнается по водороднымъ соединеніямъ, то мы и разсмотримъ такія соединенія; но, въ виду того, что первыя три группы съ нимъ не соединяются, то для опредѣленія эквивалентности элемента разсматри-

вают их галоидные соли. Из опытов, произведенных в этом направлении, выяснилось, что I и VII группы одноэквивалентны, II и VI - двух-, III и V - трех- и IV - четырех-эквивалентны. Периодический закон оказался вполне применимым и для физических свойств тел: температуры кипения и плавления, удельные веса, магнитные явления, электропроводности и другие числовые данные, все они соблюдают ту или другую форму зависимости от величины атомного веса. Таким образом можно вывести заключение, что периодический закон уловил способность химических индивидуумов производить гармоническую - в зависимости от масс - повторяемость свойств. Благодаря некоторым исключениям, о которых будет говорено дальше, периодическая законность могла бы еще казаться несколько неправильной, если бы она не выставила нового обстоятельства, кладущего на периодическую функцию элементов особый, самобытный отпечаток. Это именно то, что периодическая законность первая дала возможность видеть неоткрытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой законностью химическое зрение до тех пор не достигало, и при этом

новые элементы, ранее них открытые, числами со целой массой свойств. Только что Менделеев открыл законность, тесно связывающую все свойства элементов, как тогда все сделали попытку предсказать свойства нескольких не открытых элементов. Так, он описал элемент, названный им эка-алюминием, и, когда Лекок де-Буабодран открыл в цинковых рудах металл галлий, он прямо высказал, что этот элемент обладает свойствами эка-алюминия, что и подтвердилось дальнейшими изследованиями Лекока. Когда же Нильсон открыл металл скандий и отвел ему место в четвертой группе, то Менделеев указал, что атомный вес его невелик, дал ему теоретически новый, и настаивал, что скандий соответствует эка-бору, свойства которого были им описаны гораздо раньше. Действительно, дальнейшие опыты показали, что Менделеев был прав и скандий занял место эка-бора в третьей группе. Точно также несколько лет тому назад был открыт Винклером металл германий, который оказался эка-силицием Менде

мыса, вполне подтвердив предсказания этого ученого. (В 1889 г. Менделеев в речи своей, прочитанной в Лондонском Королевском Обществе, описал еще и теперь не открытый элемент, который он назвал дви-теллуром, так как он аналогичен с теллуром. Атомный вес его 212; высший постоянный окисел его $Dt O_3$. В свободном виде это тело должно быть легкоплавким кристаллическим, трудно летучим металлом серого цвета, уд. вес около 9,3, способным окисляться в двуокись $Dt O_2$, обладающую слабыми кислотными, и слабыми основными свойствами. Далее приведены им свойства водородистого дви-теллура и т. д.) Кроме этого Менделеев исправил некоторые атомные веса, которые тогда были приняты. Например, атомный вес индия принимался лишь в $\frac{2}{3}$ нынешнего, и потому и не подходил по свойствам в периодической системе на отведенное место; то же самое было и с уезием. Менделеев все исправил эти ошибки, и отвел им места, которыя они занимают и теперь.

Но особенный интерес представляет периодическая система теперь, с открытием новых элементов, аргона и гелия. Аргон был от-

крытъ въ концѣ 1894 года лордомъ Рэлеемъ при изслѣдованіи плотностей азота, добытаго изъ атмосферы, и азота, полученнаго изъ химическихъ соединеній его. Изъ произведенныхъ опытовъ оказалось, что „атмосферный" азотъ тяжелѣе химическаго азота, а это обстоятельство и дало поводъ предположить, что атмосферный азотъ заключаетъ въ себѣ тяжелыя примѣси. Тогда лордъ Рэлей съ участіемъ проф. Рамзая начали производить рядъ опытовъ съ цѣлью удаленія атмосфернаго азота. Воздухъ, по поглощеніи изъ него всего кислорода, пропускался черезъ приборъ, состоящій изъ ряда сообщающихся трубокъ, изъ которыхъ одни заключали окись мѣди для удаленія малыхъ слѣдовъ водорода, употребленнаго для удаленія кислорода, другія съ безводной фосфорной кислотой для удаленія воды, и наконецъ третьи съ раскаленнымъ магніемъ, который поглощалъ азотъ. Въ концѣ опыта оказалось, что дѣйствительно атмосферный азотъ заключалъ въ себѣ нѣкоторую примѣсь, которую и удалось заполучить вышеуказаннымъ методомъ.

При изслѣдованіи плотности этого новаго тѣла получилось число 20 относительно водорода, а количество содержанія въ воздухѣ исчислено въ 0,82%. Спектральныя изслѣдованія Крукса показали, что спектръ аргона совершенно отличенъ отъ спектра азота. По опредѣленіи уже нѣкоторыхъ свойствъ новаго газа, возникъ вопросъ, представляетъ-ли аргонъ элементъ или это смѣсь элементовъ; поэтому пришлось обратиться къ изученію его химической энергіи, его способности соединяться съ 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 даетъ поводъ считать

аргонъ упрекнымъ азотомъ, N_3, какъ это извѣстно для O. 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 больше растворимости азота Для опредѣленія состава частицы аргона лордъ Рамлей и профессоръ Рамзай приняли формулу Клаузіуса, результатомъ чего явилась одноатомность аргона. И если считать одноатомность эту доказанной, тогда надлежитъ принять 40 (по формулѣ Авогадро изъ плотности 20) 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 слѣдовательно аргонъ занимать мѣсто между Fl (19) и Na (23); такимъ образомъ онъ попадаетъ въ восьмую группу. Группа эта называется группой, исключеній, т.е. она содержитъ въ себѣ элементы очень сходные между собой и въ то же время имѣющіе такіе близкіе атомные

вѣса, вслѣдствіе которыхъ, по закону періодичности, они должны были бы непремѣнно находиться въ раз-ныхъ группахъ. Такъ, въ этой группѣ находятся элемен-ты: Fe=56; Co=58; Ni=58, которые по близости ихъ атом-ныхъ вѣсовъ слѣдовало размѣстить въ смежныя группы, но это ни въ какомъ случаѣ сдѣлать нельзя, и при томъ они настолько сходны, что могутъ составить особую группу. То же самое относится и къ другимъ элементамъ: Rh, Rb, Pd, Pt, Os и Ir. Въ эту-то группу и попадет-ъ аргонъ при атомномъ вѣсѣ 20. Чтобы показать, что онъ можетъ и по свойствамъ подходить къ отве-денному мѣсту, мы разсмотримъ, какимъ элементомъ долженъ заканчиться второй рядъ. Мы знаемъ, что эквивалентность элементовъ отъ четвертой группы пони-жается, при чемъ седьмой элементъ, Fl, уже одноатом-ный т.е. обладаетъ одной единицей сродства. Слѣдова-тельно, восьмой членъ не долженъ обладать ни одной еди-ницей сродства, а, если бы онъ вступалъ въ соединенія, то реагировалъ бы какъ восьмиатомный, что пока-зываетъ присущій этой группѣ типъ окисла, RO_4. Но пока лишь индифферентность аргона можетъ слу-жить подтвержденіемъ этого предположенія. Та-

нымъ 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. (Въ настоящее время англичанинъ Базеви разрѣшилъ это недоразумѣніе въ пользу періодической системы.) Поэтому же Менделѣева о молекулярномъ составѣ аргона судить еще нельзя, такъ какъ пока не получено съ нимъ ни одного соединенія. (Надняхъ однако Бертело, пропуская тихій разрядъ для поглощенія азота и употребляя электроды изъ магнія, замѣтилъ, что не только азотъ, но и аргонъ поглощаемый 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 кото-

рыя не соотвѣтствовали ни одному изъ всѣмъ из=
вѣстныхъ элементовъ. Эта линія была обнаружена
въ первый разъ въ солнечномъ спектрѣ, и, такъ какъ
для нея не былъ найденъ представитель на землѣ,
назвали элементъ, дающій эту линію, гиліемъ, а ли=
нію обозначили D_3. Но теперь при изслѣдованіяхъ нѣ=
которыхъ минераловъ, напримѣръ: клевеита, брёгерита,
уранинита 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, кото=
рый бы заключалъ въ составѣ своемъ гелій, хотя бы въ
сопровожденіи водорода и кислорода, удаленіе которыхъ
не составляетъ труда. Такимъ минераломъ ока=
зался клевеитъ, и изъ него профессоръ Рамзай полу=
чилъ около 30 куб. сант. гелія. Операція отдѣленія
его вполнѣ сходна съ добываніемъ аргона. Плот=
ность гелія лордомъ Рэлеемъ вычислена въ 2,181.
Что же касается молекулярнаго состава гелія, то

при применении формулы Клаузиуса оказалось, что частица гелия должна заключать одинъ атомъ, а поэтому атомный вѣсъ выразится числомъ 4,4. Элементъ съ такимъ атомнымъ вѣсомъ долженъ попадать въ первый рядъ періодической системы, въ которомъ находится лишь одинъ элементъ, Н. По свойствамъ же гелій отчасти сходенъ съ аргономъ: онъ такоже индифферентно относится къ наиси-льнѣйшимъ 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 вслѣдствіе трудности его полученія и малой сравнительно распространенности въ природѣ, онъ почти совсѣмъ не изслѣдованъ, и химическую природу его выяснитъ лишь будущее.

ТЕРМОХИМІЯ.

Намъ извѣстно, изъ многихъ фактовъ, 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 ходѣ химическихъ явленій, необходимо обособить ту силу, которая производитъ эти химическія явленія. Эту силу, являющуюся причиной химическаго взаимодѣйствія, называютъ химическимъ сродствомъ. Этимъ химическимъ сродствомъ обладаютъ всѣ индивидуумы, такъ какъ послѣдніе всѣ между собой реагируютъ, при чемъ проявленіе этой силы между взятыми элементами при одинаковыхъ условіяхъ (напр., при тождественности продуктовъ реакціи) всегда бываетъ одинаково, что и дало поводъ считать эту силу постоянной. Если же 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, медь 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 медной руды съ углемъ получается металлическая медь, что указываетъ на то, что уголь имѣетъ больше сродства къ кислороду, нежели медь, которую онъ и вытѣсняетъ; точно такое при кипяченіи сала съ ѣдкимъ натромъ получается мыло и глицеринъ, благодаря лишь тому, что ѣдкій натръ, какъ болѣе сильное основаніе, чѣмъ глицеринъ, вытѣсняетъ этотъ послѣдній изъ его соединеній, каковыми являются природныя эфиры и эфирныя масла (это есть глицериновые эфиры эфирныхъ кислотъ: стеариновой, пальметиновой, олеиновой и другихъ). Наконецъ вдыханіе нашимъ организмомъ кислорода и выдыханіе углекислоты и воды, — все это указываетъ намъ на неодинако-

ковость обладания химическим сродством.
Эти представления о природе химических про=
цессов имеют таким образом в себе весьма
много неясного и вызывают различныя по=
пытки для более точнаго выяснения и даже для
измерения природы химическаго сродства.
Предсказание реакций, в смысле их хода, — вот
результат, который следует ожидать от раз=
вития тех приемов, которые давали бы воз=
можность судить о химическом сродстве.
Подобныя попытки делались с давних времен.
Так, еще в XVIII столетии Бергман пытался
составить „таблицы сродства", в которых
располагались по одну сторону основания, по дру=
гую — кислоты, но таким образом, что вверху
стояли наиболее сильные химическия индиви=
дуумы. Но эта попытка оказалась неудачной,
так как явилось много необъяснимых противо=
речий, в силу чего в конце концов пришлось
отказаться от этих таблиц. Как оказыва=
ется, эти последния правильно выражают
степени сродства лишь к одному какому-нибудь

элементу; если же взять другое тѣло, то имъ приходится измѣнить, вслѣдствіе чего пришлось бы составить громадное число подобныхъ таблицъ; при томъ оказывается, что послѣднія вѣрны для реакцій мокрымъ путемъ, но не примѣнимы для реакцій, происходящихъ сухимъ путемъ. Главное же неудобство этихъ таблицъ состоитъ въ томъ, что онѣ нерѣдко приводятъ къ ложному заключенію. Для примѣра предположимъ, что имѣемъ систему четырехъ элементовъ K, N, Cl и Br, но при такихъ условіяхъ, что они могутъ реагировать между собой. Въ таблицѣ сродства указано, что K энергичнѣе N, а Cl энергичнѣе Br, а поэтому по правилу Бергмана эти элементы должны образовать соединенія KCl и NBr; на дѣлѣ же оказывается, что въ результатѣ взаимодѣйствія получаются KBr и NCl. Такимъ образомъ попытка Бергмана найти законность относительныхъ величинъ сродства не привела къ цѣли и вопросъ о способѣ измѣренія этой силы долгое время оставался открытымъ.

Только въ 50-хъ годахъ нынѣшняго столѣтія нѣкоторые ученые обратили вниманіе на фактъ, почему-то раньше упускаемый изъ виду; это-то тепло, которое сопровождаетъ каждую реакцію. Тогда же изъ опытовъ выяснилось, что хи-

мическія реакціи очень тѣсно связаны съ тепловыми явленія-
ми, т.е. теплота не только является лишь причиной, но
обыкновенно и слѣдствіемъ химическихъ реакцій, при чемъ теп-
лота или развивается, или расходуется. Разсматрива-
вая тепловой эффектъ различныхъ реакцій, замѣтили,
что не всегда выдѣляется одно и то же количество тепла,
а это и послужило къ возникновенію взгляда на это про-
явленіе энергіи, какъ на измѣримое средство химическа-
го сродства. Тогда явились попытки установить ме-
тоды для измѣренія теплоты, сопровождающей реакцію,
попытки, которыя долго не имѣли успѣха, пока Берте-
ло и Томсенъ не установили основныхъ положеній или
теоремъ, которыя сразу выдвинули эти попытки изъ об-
ласти догадокъ на реальную почву, образовавъ этимъ но-
вый отдѣлъ химіи, термохимію, занимающуюся из-
слѣдованіемъ зависимости между химическими и
тепловыми явленіями.

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

Методъ измѣренія количества тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ.

Теплота, согласно съ механической теоріей тепла, есть ничто иное, какъ особый видъ движенія матеріи или точнѣе частичекъ матеріи; поэтому нагрѣвать тѣло значитъ увеличивать движеніе его частицъ, охлаждать его – значитъ уменьшать это движеніе. Но такъ какъ при всякомъ движеніи затрачивается нѣкоторая работа, то слѣдовательно работа движущихся молекулъ и выражается количествомъ тепла. Итакъ, тепло, какъ результатъ работы, можетъ служить измѣрительнымъ средствомъ ея, а слѣдовательно и той энергіи, которая производитъ такую работу. За единицу тепла принята калорія т.е. такое количество тепла, которое поглощается граммомъ воды, при нагрѣваніи отъ 0° до 1°. Но количества калорій, которыя встрѣчаются въ термохиміи, нѣсколько разнятся отъ количествъ наблюденныхъ при этомъ физическихъ калорій: дѣло въ томъ, что если вычислять калоріи относительно одинаковыхъ количествъ веществъ, то числа калорій для этихъ элементовъ будутъ не сравнимы, что можетъ привести къ ошибочнымъ

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

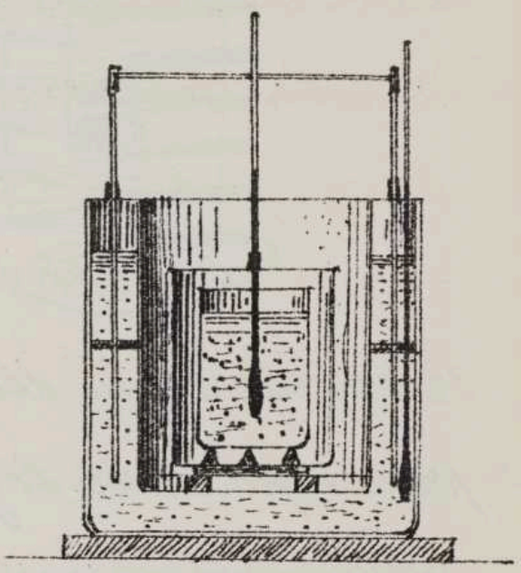
$$H + Cl = HCl \quad \text{или} \quad 1H + 35{,}5\,Cl = 36{,}5\,HCl;$$

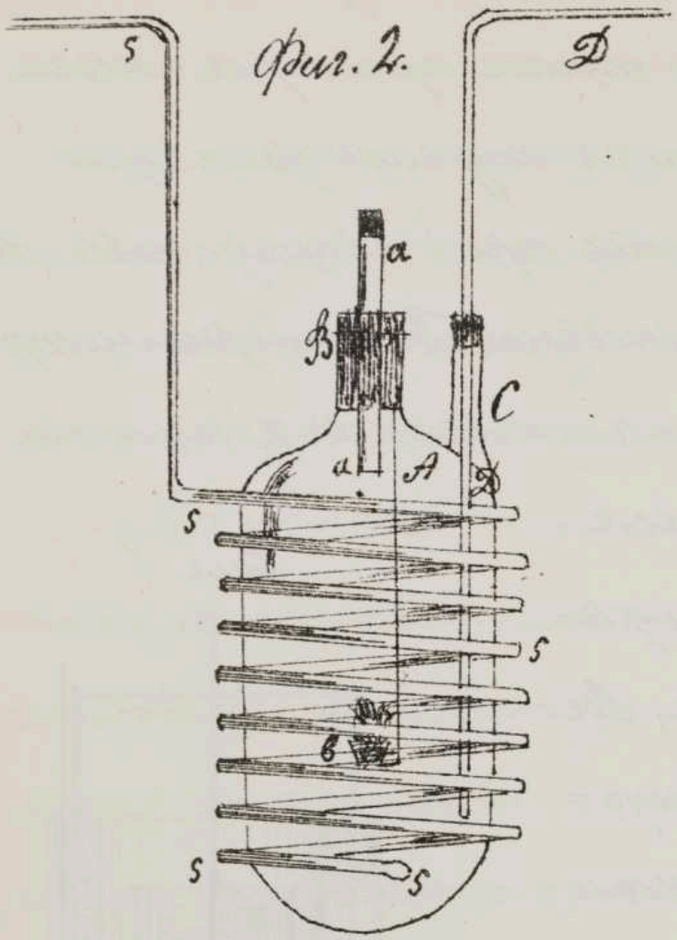
такимъ образомъ числа калорій, отнесенныя къ одинаковому количеству веществъ, привели бы къ ложному заключенію; поэтому въ термохиміи эти числа измѣняютъ, относя ихъ къ атомнымъ вѣсамъ. Но такъ какъ эти числа можно считать вѣрными лишь въ тысячахъ, то и ввели для сокращенія большую и малую калорію, при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

Приборы, которые употребляются при термохимическихъ изслѣдованіяхъ, ни чѣмъ почти не отличаются отъ приборовъ, примѣняемыхъ при калори-

метрій, откуда они и получили свое названіе „калориметры". Въ термохиміи такіе приборы нѣсколько видоизмѣняются сообразно съ ходомъ реакціи. Такъ, если реакція происходитъ при посредствѣ воды, то употребляется обыкновенный калориметръ, (фиг. 1), который состоитъ изъ нѣсколькихъ платиновыхъ сосудовъ, вставляющихся другъ въ друга. Если же опредѣляютъ количество теплоты, выдѣляющейся при сгораніи вещества, то употребляется калориметръ, изображенный на фиг. 2; это есть двугорлая тонкая колба А. Горло В закрывается пробкой, сквозь которую проходитъ небольшая, но довольно широкая трубка а; черезъ эту послѣднюю бросаютъ кусочки вещества въ чашечку в, которая прикрѣплена на проволокѣ и въ которой происходитъ горѣніе. Во второе горло С пропущена газо-приводящая трубка D. Продукты сгоранія отводятся черезъ трубку S, которая, начинаясь внизу колбы, окружаетъ ее винтообразно.

Фиг. 1.





Фиг. 2.

Это дѣлается для того, чтобы теплота, уносимая продуктами сгоранія, успѣла бы передаться окружающей водѣ, въ которой находится весь приборъ. Зажиганіе производится электрическимъ токомъ. Что же касается метода измѣренія выдѣляющагося тепла, то онъ состоитъ въ опредѣленіи количества тепла воспринятаго калориметромъ и водой; но, не смотря на точность, соблюдаемую при этихъ работахъ, часть теплоты все-таки передается воздуху; поэтому прежде вводились поправки на эту потерю, которыя были лишь приблизительно вѣрны; Томскъ для избѣжанія этого предлагаетъ слѣдующій методъ: сначала съ реакціей производятъ предварительный опытъ, наблюдая на сколько градусовъ повышается температура прибора: положимъ, она повышается на 2°. Тогда вливаютъ въ калориметръ

воду, температура которой низка комнатной на 1°; поэтому первую половину опыта приборъ будетъ отнимать теплоту отъ атмосферы, а во второй — отдавать; и, если этимъ потерь теплоты и не избѣгается, то все-таки будетъ доведена до тѣхъ-тѣхъ'а. Полученныя числа калорій почти всегда имѣютъ большую величину, и при томъ, въ виду нѣкотораго несовершенства метода, въ томъ лишь въ ту сторону; поэтому мы всегда будемъ употреблять большія калоріи.

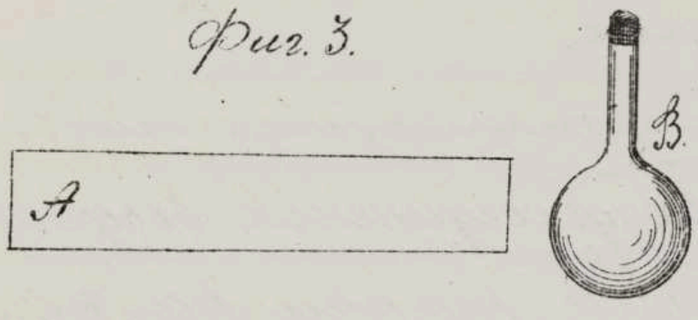
Основныя положенія термохиміи.

Измѣненія энергіи, состоящія въ выдѣленіи или поглощеніи тепла, составляютъ характерную черту каждаго химическаго взаимодѣйствія. Смотря по тому, выдѣляется-ли или поглощается теплота — различаютъ реакціи экзотермическія и эндотермическія. Экзотермическими реакціями называются реакціи, происходящія съ выдѣленіемъ тепла; наоборотъ, реакціи, поглощающія тепло, называются эндотермическими. Большинство реакцій относится къ первой категоріи; многія изъ нихъ могутъ иногда про-

исходить при непосредственномъ соприкосновеніи, какъ это мы видимъ на соединеніи газообразныхъ суммъ HCl и NH_3, дающихъ NH_4Cl. Это явленіе составляетъ первое основное положеніе термохиміи, которое Бертело формулируетъ такъ: только тѣ реакціи идутъ сами собой, при которыхъ выдѣляется тепло; реакціи же, при которыхъ тепло поглощается, могутъ идти лишь при помощи посторонней энергіи. Но правило это вѣрно лишь въ прямомъ смыслѣ, такъ какъ обратное заключеніе можетъ быть и не справедливо: далеко не всѣ экзотермическія реакціи идутъ сами собой, безъ участія посторонней силы; большинство этихъ реакцій требуетъ предварительной затраты энергіи, въ какой-нибудь формѣ: тепла, электричества, свѣта или механической работы. Такъ, мы знаемъ, что смѣсь H и Cl для начала взаимодѣйствія должна быть подвергнута дѣйствію свѣтовыхъ лучей или электрическаго тока. Это объясняется тѣмъ, что всѣ элементы въ свободномъ состояніи образуютъ молекулы; и прежде чѣмъ они должны будутъ реагировать, эти молекулы должны непремѣнно разъединиться

на атомы; и хотя сила, затрачиваемая на это разъединение, не велика, однако требуется нѣкоторое напряженіе энергіи. Это напряженіе иногда можно вычислить количественно, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно опредѣлить лишь качественно. Такъ, напримѣръ, слѣдующій опытъ указываетъ на существованіе свѣтовой энергіи и на затрату ея для вызова реакціи. Извѣстно, что

Фиг. 3.



смѣсь равныхъ объемовъ H и Cl при дѣйствіи свѣтовыхъ лучей взрываетъ; если же эту смѣсь разбавить какимъ-нибудь индифферентнымъ газомъ (напримѣръ, азотомъ или углекислотой), то можно достигнуть того, что смѣсь будетъ превращаться въ соединеніе крайне медленно, такъ что довольно трудно будетъ замѣтить ходъ реакціи. Для доказательства этого производятъ слѣдующій опытъ: берутъ длинную стеклянную трубку A (фиг. 3), наполненную смѣсью H и Cl, которая разбавлена углекислотой, и помѣщаютъ ее такимъ образомъ, чтобы лучи свѣта проходили сквозь всю трубку. По другую сторону трубки располагаютъ колбу B, наполненную неразбавленной взрывчатой смѣсью H и Cl, такимъ образомъ, чтобы лучи, пройдя трубку, падали бы на нее. Оказывается, что смѣсь въ колбѣ взрываетъ лишь по прошествіи нѣкотораго времени;

это объясняется тѣмъ, что свѣтовые лучи при прохожденіи трубки заставляютъ находящуюся въ ней смѣсь реагировать и затрачиваютъ на это дѣйствіе свою энергію, такъ что эти лучи, выходя изъ трубки, уже не въ состояніи дать толчокъ для хода реакціи. Когда же соединеніе въ трубкѣ произойдетъ, то лучи уже не будутъ затрачивать своей энергіи, которая и произведетъ реакцію въ колбѣ.

Второе основное положеніе Бертло формулируется такъ: если при образованіи какого-нибудь соединенія выдѣлилось нѣкоторое количество тепла, то при разрушеніи его скроется точно такое же количество тепла.

Какъ слѣдствіе изъ этого можно вывести заключеніе, что, чѣмъ больше выдѣлилось тепла при образованіи какого-нибудь соединенія, тѣмъ это послѣднее прочнѣе, хотя это нѣсколько неопредѣленно, такъ какъ о прочности соединеній мы можемъ судить лишь по ихъ сопротивленію разрушающимъ силамъ.

Чтобы провѣрить второе положеніе термохиміи, приведемъ слѣдующій примѣръ: при соединеніи двухъ элементовъ, Na и Cl, выдѣляется +97C; при соединеніи же H съ Cl выдѣлится +22C. Если же мы получимъ тотъ же NaCl, соединяя HCl и Na, по уравненію:

$$HCl + Na = NaCl + H,$$

то оказывается, что при этомъ выдѣлится лишь +75C.

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

4 части H, то слѣдовательно атомъ углерода разовьетъ $12 \times 8 = +96C$, а $4H$ выдѣляетъ $4 \times 34 = +136C$, и вмѣстѣ $(C + H_4)$ должны выдѣлить $96 + 136 = +232C$. Но у насъ было вычислено раньше, что только выдѣляется $+208C$. Недостающее же число $+24C$ мы должны приписать поглощенію тепла при разрушеніи частицы CH_4. Цѣлый рядъ такихъ фактовъ привелъ къ заключенію, что количество тепла, выдѣляющагося при соединеніи, будетъ постоянно, не смотря на то, произойдетъ ли эта реакція непосредственно или будетъ проходить нѣсколько стадій образованія. Такъ, все равно, сгоритъ ли атомъ углерода прямо въ CO_2 или сначала образуется CO, а затѣмъ уже CO_2, — тепловой эффектъ будетъ одинъ и тотъ же: опытъ показалъ, что $(C + O_2)$ выдѣлитъ $+96C$; $(C + O) = +28C$ и $(CO + O) = +68$ сумма послѣднихъ двухъ чиселъ дастъ первое число, что и подтверждаетъ наше предположеніе.

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

наибольшее количество тепла. Действительно, можно, à priori, сказать, что въ такой системѣ тѣло не будетъ энергіи, и поэтому новыхъ превращеній произойдетъ уже нельзя. Если же въ системѣ выдѣлилось не все тепло, то легко можетъ случиться, что полученныя соединенія перейдутъ въ такія, образованіе которыхъ выдѣлитъ уже все тепло. Слѣдующій схематическій примѣръ легко поясняетъ этотъ принципъ: положимъ, что мы имѣемъ четыре элемента, A, B, C и D при такихъ условіяхъ, что они могутъ соединяться по-парно т.е. возможны комбинаціи: 1) AB+CD; 2) AC+BD; 3) AD+BC; по принципу наибольшей работы въ результатѣ получается такая пара, которая выдѣлила бы такітит тепла. Положимъ, что соединеній AB выдѣляетъ +80C; (CD) = −10C; (AC) = +40C; (BD) = +20C; (AD) = +30C и (BC) = +20C; тогда первая комбинація системы выдѣлитъ +70C; вторая = +60C; третья = +50C; такимъ образомъ въ результатѣ должна получиться первая комбинація AB+CD, какъ выдѣлившая наибольшее количество тепла, что действительно и подтверждается на опытѣ. Какъ примѣръ образованія нѣкоторой системы въ присутствіи

эндотермической реакціи приведемъ реакцію полученія окиси хлора, Cl_2O; она происходитъ по уравненію:

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

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

разрушается не на атомы т.е. на составные элементы, но переходитъ въ тѣло другого состава. Такъ, бертолетовая соль, $KClO_3$, тѣло эндотермическое, выдѣляетъ $-2,5C$, не взрываетъ, если его нагрѣвать, но теряетъ нѣкоторое количество кислорода и переходитъ уже въ два экзотермическихъ тѣла, KCl и $KClO_4$; какъ извѣстно, эта реакція примѣняется для полученія кислорода.

Приложенія основной термохиміи къ изслѣдованію химическихъ явленій.

Въ той описательной химіи, курсъ которой нами уже пройденъ и гдѣ было изучено большое число реакцій съ ихъ условіями, нерѣдко оставалось невыясненнымъ, почему именно реакція идетъ въ этомъ направленіи, а не въ какомъ-нибудь другомъ, и причина этого явленія тамъ не разбиралась. Термохимія уже при помощи своихъ положеній разъясняетъ причину подобныхъ фактовъ, давая возможность не только знать ходъ реакціи съ ея продуктами, но и осмысленно понимать и даже заранѣе предугадать весь результатъ реакціи. Уже въ началѣ своего существованія она разъяснила нѣсколько реакцій, которыя прежде [illegible]

лись необъяснимыми. Для примѣра мы разсмотримъ реакцію между тѣми четырьмя элементами, K, H, Br и Cl, системы соединеній которыхъ противорѣчила таблицамъ сродства Бергмана, благодаря чему онѣ и были отброшены. Какъ раньше было упомянуто, при условіяхъ реакціи, возможны двѣ комбинаціи: 1) KBr + HCl и 2) KCl + HBr. Для опредѣленія системы, долженствующей быть въ результатѣ опыта, подставимъ термическія числа: образованіе (K + Br) выдѣляетъ + 100 C; (H + Cl) = + 22 C; (K + Cl) = + 105 C и (H + Br) = + 9 C. Тогда первая система выдѣлитъ + 122 C, вторая = + 114 C, откуда видно, что въ результатѣ получается KBr + HCl, и дѣйствительно этотъ теоретическій выводъ подтверждается опытомъ. Выведенныя изъ опыта величины заключаютъ въ себѣ большею частью вліяніе тѣхъ различныхъ условій, которыя сопровождаютъ опытъ, какъ-то: потеря тепла черезъ лученспусканіе, раствореніе вещества въ водѣ, перемѣна аггрегаціи и тому подобное, — и поэтому сами по себѣ эти числа не могутъ служить мѣрою для опредѣленія степени химическаго сродства между взятыми тѣлами, если не принять во вниманіе всѣ источники

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

ній получается, если разбалтывать въ водѣ іодъ и че-
резъ эту смѣсь пропускать сѣроводородъ; тогда реак-
ція идетъ по уравненію:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Если мы не примемъ во вниманіе отношеніе всѣхъ
этихъ тѣлъ къ водѣ, то реакція покажется намъ
невозможной. Подставляя термическія числа, мы
также получимъ противорѣчіе: дѣйствительно, раз-
рушеніе частицы H_2S сопровождается выдѣленіемъ
$-4{,}5\,C$, а образованіе іодоводорода выдѣляетъ $-12\,C$, а
такой видъ реакціи согласно съ положеніемъ термо-
химіи является абсурдомъ. Явленіе это объясня-
ется слѣдующимъ образомъ: хотя по подстановкѣ
термическихъ чиселъ и выходитъ, что реакція не
должна идти, однако въ водномъ растворѣ она проис-
ходитъ, потому что тутъ имѣется условіе для от-
дѣленія тепла. Условіе это состоитъ въ раствore-
ніи отдѣляющагося іодоводорода въ водѣ. Этого
тепла вполнѣ достаточно для того, чтобы реакція
сдѣлалась экзотермической и могла уже происходить
по уравненію, которое преобразуется въ

$$H_2S + J_2 + aq = 2HJ + S + aq$$

гдѣ значекъ aq означаетъ, что въ реакціи принима-
етъ участіе масса воды свыше того количества,
которое дѣйствуетъ растворяющимъ образомъ. Если
подставить термическія числа растворенія, то для
(H_2S+aq) получается +4,7 C, а для $2(HJ+aq)$ бу-
детъ +38 C. Отсюда мы выводимъ заключеніе, что эта
реакція идетъ исключительно вслѣдствіе сильнаго
стремленія HJ къ растворенію въ водѣ, а затѣмъ
и обратное заключеніе, что въ отсутствіе воды реак-
ція пойдетъ въ другомъ направленіи: такъ, пропуска-
ніе H_2S черезъ растворъ іода въ спиртѣ, хлороформѣ
или сѣроуглеродѣ не вызываетъ образованіе HJ;
если же дѣйствовать іодоводородомъ на сѣрный цвѣтъ,
то выдѣляется H_2S. Такимъ образомъ различное
отношеніе сѣрнистаго водорода къ іоду при обыкно-
венной температурѣ есть слѣдствіе одной и той же
причины, а именно термическаго эффекта, сопро-
вождающаго реакцію ихъ взаимодѣйствія. Но осо-
бенный интересъ представляетъ реакція воздѣй-
ствія хлора на H_2O, такъ какъ въ первое время
она приводилась какъ противорѣчіе принципу
наибольшей работы. Дѣйствіе хлора на воду

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

Теперь разсмотримъ интересный въ практиче=
скомъ отношеніи вопросъ о разлагающемъ дѣйствіи
металловъ на воду. Такъ, извѣстно, что. нѣкоторые
металлы разлагаютъ воду при обыкновенной тем=
пературѣ, другіе – при нагрѣваніи, а третьи и
совсѣмъ не разлагаютъ ея. Это разложеніе водя ме=
таллами заключается собственно въ томъ, что

последние окисляются на счет кислорода воды. Отсюда вытекает заключение, что те металлы будут разлагать воду, у которых теплота образования окисла больше теплоты образования воды ($H_2+O=34{,}5C$) Так нам уже известно, что термические числа окислов Na и K значительно превышают теплоту образования H_2O, а потому эти металлы разлагают воду при обыкновенной температуре. Те же металлы, окислы которых при образовании выделяют количество тепла, немногим превышающее термическое число для воды, разлагают H_2O лишь при нагревании, и, чем значительнее разница тепловых количеств, тем больше требуется нагревать для этого разложения. К таким металлам относятся Zn, Sn, Fe и Cd. Объяснение такого разложения заключается в том, что при действии высокой температуры в реакцию принимает участие и посторонняя энергия в виде постоянного притока теплоты извне, да и кроме того вода будет находиться в парообразном состоянии, в которой теплота образования ея будет уже +24C. Иногда эти металлы разла-

гают воду и при обыкновенной температуре, но тогда необходимо присутствие кислот: причина этого явления заключается в том, что реакция между окислами металлов и кислотами сопровождается всегда значительным выделением тепла; благодаря этому увеличивается общий тепловой эффект, а при таких условиях разложение будет возможно. Некоторые металлы (Zn и Fe) разлагают воду, будучи в мелкораздробленном состоянии. Третий род окислов металлов характеризуется термическим числом, значительно меньшим перед термическим числом H_2O; поэтому такие металлы (Cu, Hg и Ag) вовсе не разлагают воды ни при нагревании, ни при участии кислот. Если же в последнем случае и происходит окисление металлов, то это происходит на счет кислорода кислоты, на что указывает выделяющиеся продукты разложения кислот: $3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O$.

Почти все реакции, которые мы изучали, становятся объяснимыми и понятными по приложении к ним принципов термохимии, но есть еще

одинъ отдѣлъ реакцій, недостаточно изслѣдованный, въ которомъ могутъ встрѣчаться факты, какъ-бы противорѣчащіе принципамъ термохиміи, но эти недоразумѣнія при дальнѣйшемъ развитіи этой науки несомнѣнно разъяснятся. Этотъ отдѣлъ есть отдѣлъ диссоціирующихъ реакцій. Диссоціаціей же называется неполное разложеніе вещества подъ вліяніемъ температуры. Если мы станемъ нагрѣвать тѣло, способное разлагаться на газы, и дойдемъ до нѣкоторой температуры, когда начинается разложеніе, то только нѣкоторая доля вещества разлагается, - другая же часть остается неизмѣненной; если же температура возвышается, то количество разложеннаго вещества увеличивается, и при томъ каждой опредѣленной температурѣ отвѣчаетъ свое отношеніе между разложеннымъ и нетронутымъ веществомъ, пока температура не дойдетъ до той, при которой сложное тѣло вполнѣ распадается. Температура, при которой начинается диссоціація, для различныхъ тѣлъ различна; напримѣръ, HCl начинаетъ диссоціиро-

вать при 1000°, а $HgCl_2$ уже при 350°. Что такое диссоціація съ точки зрѣнія термохиміи и отчего зависитъ ея начальная температура — намъ пока неизвѣстно, но мы можемъ сказать, что между ней и теплотой образованія веществъ нѣтъ никакой зависимости. Поэтому, при нѣкоторыхъ условіяхъ опыта, можетъ вкрасться ошибка, именно, при опредѣленіи направленія реакціи. Для примѣра приведемъ слѣдующее: Бертело, повторяя опытами принципъ наибольшей работы, сталъ воздѣйствовать на металлическую ртуть хлороводородомъ въ надеждѣ получить хлорную ртуть (сулему) и водородъ; при подстановкѣ термическихъ чиселъ въ уравненіе

$$Hg + 2HCl = HgCl_2 + H_2$$

эта реакція оказывается экзотермической, и должна была бы идти при обыкновенныхъ условіяхъ. Но на дѣлѣ выяснилось, что при этомъ необходимо нагрѣваніе до 300°, и для этого Бертело запаивалъ въ трубку небольшое количество ртути и хлороводорода. Но оказалось, что реакція эта не идетъ до конца, такъ что въ ре-

зультатъ получается сразу четыре тѣла: Hg, HCl, H и $HgCl_2$. Мало того опытъ показалъ, что возможна и обратная реакція: именно, при пропусканіи водорода надъ нагрѣтой $HgCl_2$ получается HCl и Hg. Поэтому реакція, какъ-бы, не подчиняется принципу наибольшей работы. Какъ было приведено раньше, $HgCl_2$ диссоціируетъ уже при 350°, а реакція между Hg и HCl идетъ около этой температуры. Слѣдовательно реакція эта не пойдетъ до конца по закону диссоціаціи, состоящему въ томъ, что каждой опредѣленной температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное отношеніе между количествами разложившихся веществъ; вслѣдствіе этого, хотя и будетъ происходить образованіе $HgCl_2$, но тотчасъ же будетъ и разложеніе ея на металлическую ртуть и хлоръ, который соединится съ свободнымъ водородомъ въ HCl. Что же касается обратной реакціи, то она только каждущаяся: при нагрѣваніи $HgCl_2$ разлагается на составные элементы не отъ убыли водорода, а просто въ силу диссоціаціи; хлороводородъ же образуется лишь оттого, что встрѣчается свободный H, съ которымъ и

соединяется. Гораздо больше затруднений попадается при разъяснении противорѣчій, которыя встрѣчаются въ реакціяхъ, идущихъ въ водныхъ растворахъ. Это зависитъ, во-первыхъ отъ того, что мы еще въ тѣхъ-ностяхъ не знаемъ, что такое-растворъ, и, во-вторыхъ, отъ того, что при раствореніи въ водѣ нѣкоторыя тѣла начинаютъ диссоціировать, распадаясь на основанія и радикалъ кислоты, при чемъ замѣчено, что явленіе это зависитъ отъ количества воды; именно-диссоціація увеличивается съ увеличеніемъ количества воды. Многочисленными изслѣдованіями Рауля было установлено, что кислыя соли двуосновныхъ кислотъ диссоціируютъ въ водныхъ растворахъ гораздо сильнѣе, нежели среднія. Но вообще явленій диссоціаціи въ растворахъ твердыхъ тѣлъ мало изучено, благодаря лишь тому, что до сихъ поръ не установленъ самый актъ растворенія. Можно надѣяться, что всѣ эти пробѣлы въ термохиміи будутъ восполнены, и новымъ рядомъ фактовъ еще разъ краснорѣчиво подтвердится настоящее положеніе этой науки.

МЕТАЛЛЫ.

Всѣ элементы мы раздѣлили на два обширныхъ класса: металлы и металлоиды, которые различались нами по свойствамъ своихъ кислородныхъ соединеній. Въ характеристикѣ этихъ двухъ классовъ мы говорили, что окислы одного и того же рода въ большинствѣ случаевъ не соединяются между собой непротивъ окислы различныхъ рядовъ соединяются, образуя постоянныя соединенія — соли. Металлическими окислами называются тѣ изъ этихъ классовъ, окислы котораго, соединяясь съ водой, давали гидраты, обладающіе основными свойствами; хотя нельзя рѣзко разграничить металлы и металлоиды, но по общему характеру они представляютъ явную противоположность, какъ это и выражается въ періодической системѣ элементовъ. Въ физическомъ отношеніи характеръ металловъ опредѣляется тепло- и электро-проводностью, а также и наружнымъ видомъ ихъ: всѣ они (кромѣ ртути) тѣла твердыя, ковкія, мало летучія,

непрозрачны и обладают особым, металлическим блеском, составляющим их характерную особенность. Каждый металл имеет свою, вполне определенную и постоянную температуру плавления, при чем она очень разнообразна. То же самое можно сказать и относительно величины удельного веса, при чем надо заметить, что по этой величине до прежнее время делили все металлы на две категории: легкие и тяжелые, и деление это удержалось и до сих пор, при чем металлы с удельным весом до 6 считаются легкими, остальные же называются тяжелыми; последние называются еще иногда рудными, потому что в природе находятся в самородном состоянии или в соединениях, которые называются рудами (в состав этих последних металлы входят в виде кислородных или серных соединений). Подобно тому как аналогичные металлоиды образуют между собой мало характерные соединения, так и в металлах при сплавлении получаются неопределенные химические соединения, называемые сплавами. Относитель-

по последнимъ можно сказать слѣдующее: свой-
ства ихъ представляютъ среднее изъ свойствъ
металловъ, составляющихъ сплавъ; составныя
части вообще проявляютъ только весьма слабое
взаимное сродство и сочетаются почти во всѣхъ
пропорціяхъ. Такъ что мнѣнія о прибытіи сплав-
ва въ настоящее время разошлись: большинство
придерживается того взгляда, что эти соедине-
нія не есть химическія, такъ какъ они не под-
чиняются всѣмъ законамъ химическихъ соединеній.
Сплавы металловъ со ртутью называются амаль-
гамами или сортунками. Переходя теперь къ
опредѣленію свойствъ металловъ, скажемъ нѣсколь-
ко словъ о порядкѣ изложенія: сначала будетъ
разсматриваться группа щелочныхъ металловъ,
затѣмъ группа щелочно-земельныхъ, а осталь-
ные металлы будутъ располагаться сообраз-
но уменьшенію ихъ энергіи.

Щелочная группа.

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

Аммоній, NH_4, играющій роль основанія*). Относительно общей характеристики этой группы можно сказать, что входящіе въ нее элементы отличаются почти вполнѣ выраженными основными свойствами. Всѣ они представляютъ между собой большое сходство въ физическихъ и химическихъ свойствахъ: они легко окисляются на воздухѣ и энергично разлагаютъ воду уже при обыкновенной температурѣ. Соли этихъ металловъ легко растворимы въ водѣ, хотя все-таки для каждаго щелочного металла есть одна или двѣ соли, трудно растворимыя; такъ для калія, рубидія и цезія трудно растворимыми солями являются хлороплатинаты, для литія — углекислая и фосфорнокислая соли.

У всѣхъ элементовъ этой группы съ повышеніемъ атомнаго вѣса возрастаетъ химическая энергія, такъ что литій вытѣсняется натріемъ, Na — калій, но самымъ энергичнымъ изъ нихъ является Cs; легкость и пламенность этихъ эле-

*) Хотя аммоній и сложный радикалъ, но разлагается при этихъ металловъ по изоморфизму съ солями

ментовъ наборнiй уменьшается и, въ то время какъ Rb переходитъ ниже краснаго каленiя, Li при этой температурѣ съ трудомъ только улетучивается.

Калiй (K=39)

Калiй встрѣчается въ природѣ въ видѣ силикатовъ (соединенiя съ кремневой кислотой), между которыми наиболѣе распространены полевой шпатъ, слюда и т.д. При выв[illegible]ванiи этихъ горныхъ породъ калiй переходитъ въ почву въ видѣ растворимыхъ солей, и оттуда уже воспринимается растенiями, такъ какъ соли этого металла важны для питанiя послѣднихъ. Растенiя при сожиганiи оставляютъ золу, и въ ней всегда (безъ исключенiй) находятся соли калiя, такъ что въ прежнее время калiйныя соли только и добывались изъ золы растенiй, преимущественно, въ видѣ углекислаго соединенiя, такъ называемаго поташа, который и получался изъ золы водой, откуда выпариванiемъ получалась самая соль. Но этотъ способъ мало-по-малу забрасывался, такъ какъ въ многихъ мѣстахъ ма-

ли были найдены залежи калийных соединений. Из них особенный интерес представляет открытие залежей в Страссфурте близ Магдебурга в Пруссии. Там уже давно разрабатывался найденный в земле слой поваренной соли для добывания от туда этой соли. При разработке оказалось, что верхние слои залежей заключали поваренную соль, смешанную с разными другими солями, отчего добываемая тут соль имела горько-соленый вкус. Тогда стали углубляться в землю до слоя с более чистой солью, при чем верхний слой получил название отбросной соли, и не имеет никакого применения. Вскоре было обнаружено, что эти отбросныя соли представляют более ценный продукт, нежели добываемая поваренная соль, — а вслед за этим началась разработка калийных солей, откуда последния добываются теперь в больших количествах. Страссфуртскія залежи преимущественно состоят из двойной соли, имеющей состав $KCl+MgCl_2+6H_2O$ и называемой карналитом, хотя там местами встречается

и чистый хлористый калій, KCl; подобныя же залежи находятся и въ Галиціи. Всѣ они произошли испареніемъ воды морскихъ заливовъ, отдѣлившихся въ отдаленныя времена отъ общаго моря.

Полученіе и свойства металлическаго калія.

Металлическій калій былъ полученъ въ 1807 году Дэви разложеніемъ ѣдкаго кали гальваническимъ токомъ. Но такой способъ полученія очень неудобенъ и обыкновенно металлическій калій получаютъ при накаливаніи углекислаго калія съ углемъ. Для этого въ желѣзной трубкѣ накаливаютъ тѣсную смѣсь этихъ веществъ до 1200°, и выдѣляющіяся пары калія собираютъ въ особомъ пріемникѣ подъ нефтью. Но вслѣдствіе нѣкоторыхъ неудобствъ вмѣсто C стали употреблять углеродистое желѣзо, а вмѣсто K_2CO_3 – ѣдкое кали; и благодаря этому полученіе паровъ калія происходитъ при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ 1200°. Теперь же въ практикѣ стали употреблять винный камень, такъ какъ онъ при накаливаніи разлагается на K_2CO_3 и C, и слѣдовательно получается болѣе тѣсная смѣсь. Однако всѣ эти способы

получения нѣсколько опасны, такъ какъ образующаяся при этомъ процессѣ CO даетъ съ калiемъ взрывчатое соединенiе. Что же касается самаго процесса получения, то онъ состоитъ въ слѣдующемъ: при накаливанiи K_2CO_3 разлагается на K_2O и CO_2, которая улетучивается; полученная же K_2O вступаетъ въ соединенiе съ имѣющимся C, при чемъ реакцiя происходитъ по уравненiю: $K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO$

Калiй есть металлъ, бѣлый какъ серебро, въ свѣжемъ разрѣзѣ; при обыкновенной температурѣ довольно мягкiй, при 0° же — хрупкiй; атомный вѣсъ его = 39, плотность = 0,86. При 62,5° плавится, и въ краснокалильномъ жарѣ перегоняется синевато-зеленымъ паромъ. На воздухѣ быстро окисляется, вслѣдствiе сильнаго сродства къ кислороду; въ водѣ плаваетъ и разлагаетъ ее, соединяясь съ O воды, выдѣляя свободный водородъ, который отъ слишкомъ большого количества выдѣляющагося тепла загорается, и пламя окрашивается въ фiолетовый цвѣтъ, отъ присутствiя частицъ калiя. Реакцiя идетъ такъ:

$$2K_2O + K_2 = 2KHO + H_2$$

Конецъ опыта сопровождается взрывомъ, при чемъ

разбрасывается кусочки раскаленнаго калія.

Переходя теперь къ описанію соединеній калія, необходимо будетъ упомянуть, что съ водородомъ K даетъ соединеніе очень непрочное, состава K_2H, который напоминаетъ собой сплавъ, чѣмъ химическое соединеніе.

Соединенія калія съ кислородомъ.

Съ кислородомъ калій даетъ нѣсколько соединеній, изъ которыхъ самымъ характернымъ является **окись калія**, K_2O; она образуется окисленіемъ калія въ сухомъ воздухѣ при обыкновенной температурѣ, или же сплавленіемъ гидрата окиси калія съ металлическимъ каліемъ по уравненію

$$KHO + K = K_2O + H,$$

но при этомъ возможна и обратная реакція (по Бекетову) т. е. K_2O въ атмосферѣ H при высокой температурѣ образуется KHO и K. Окись калія есть твердое аморфное тѣло бѣлаго цвѣта, плавится при краснокаленомъ жарѣ; жадно всасываетъ воду, при чемъ развивается много тепла и образуется гидратъ окиси: $K_2O + H_2O = 2KHO$

Кромѣ K_2O калій съ кислородомъ даетъ еще два

соединенія, состава K_2O_4 и K_4O; они получаются при горѣніи въ воздухѣ большого количества калія; K_2O_4, перекись калія, краснаго цвѣта, а K_4O – закись калія, фіолетоваго.

Гидратъ окиси калія, KHO, или ѣдкое кали получается при кипяченіи раствора углекаліевой соли съ гашеной известью. На практикѣ употребляютъ 10%-ный растворъ поташа и нагрѣваютъ его до кипѣнія въ чугунномъ или въ желѣзномъ котлѣ, и затѣмъ прибавляютъ малу-по-малу гашеную известь, пока не прекратится осажденіе углекислаго кальція. Этотъ процессъ можно выразить уравненіемъ:

$$K_2CO_3 + Ca(HO)_2 = 2KHO + CaCO_3$$

$CaCO_3$ будетъ въ осадкѣ, а KHO – въ растворѣ. Чтобы не прибавлять лишняго $Ca(HO)_2$, пробу производятъ минеральной кислотой, которая, разрушая имѣющійся K_2CO_3, выдѣляетъ CO_2, а поэтому шипѣніе при такой пробѣ указываетъ еще на присутствіе K_2CO_3, а слѣдовательно на необходимость прилитія раствора $Ca(HO)_2$, – или же можно заранѣе вычислить нужное количество гашеной извести. Когда $CaCO_3$ совершенно осядетъ, растворъ сливаютъ и кипятятъ

въ серебряныхъ или желѣзныхъ сосудахъ, но не въ стеклянныхъ, такъ какъ КНО разрушительно дѣйствуетъ на стекло. Ѣдкое кали твердое, бѣлое, кристаллическое вещество, очень растворимое въ водѣ; плавится и улетучивается, не разлагаясь, при очень высокой температурѣ; на воздухѣ сильно поглощаетъ воду, расплывается и потомъ обращается въ углекаліевую соль. Будучи веществомъ чрезвычайно ѣдкимъ и дѣйствующимъ на органическія тѣла; оно разрушаетъ эпидермъ кожи и клѣтчатку, а поэтому фильтровать можно только слабые растворы щелочи.—

Соединенія калія съ галлоидами.

Съ галлоидами калій даетъ рядъ соединеній: KCl, KBr, KJ и KFl; при этихъ солях мы разсмотримъ еще соединеніе калія съ радикальной группой CN Всѣ эти соединенія легко растворимы въ водѣ, кристаллизуются въ кубахъ безъ кристаллизаціонной воды.

Хлористый калій, KCl, добывается изъ Страссфурскихъ залежей, почти въ чистомъ видѣ, а также въ видѣ двойной соли съ магніемъ, или въ смѣси съ NaCl, отъ котораго отдѣляется на основаніи

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

Бромистый калій, KBr, получается насыщеніемъ ѣдкаго кали бромной водой при нагрѣваніи и при этомъ образуется бромновато-кислый калій. По окончаніи реакціи растворъ выпариваютъ, смѣшиваютъ съ C и прокаливаютъ.

Іодистый калій, KJ, получается при смѣшеніи растворовъ іодистаго водорода и ѣдкаго кали. Теперь все его готовятъ растираніемъ іода съ желѣзными опилками и обработкой поташемъ. Употребляется, какъ и бромистый калій, въ фотографіи и медицинѣ.

Фтористый калій, KF, получается нейтрализаціей HF ѣдкимъ кали.

Синеродистый калій, KCN, получается посредствомъ синильной кислоты ѣдкимъ кали или же прокаливаніемъ желтой кровяной соли, послѣ

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

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

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

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = CaCl_2 + 2KClO_3.$$

Кристаллизуется блестящими таблитчатыми моноклиноэдрической системы; трудно растворима в холодной воде и легко в горячей. При нагревании разлагается. В смеси с горючими телами вспыхивает от трения или удара.

Употребляется в медицине.

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

Сѣрнокалиевая соль, K_2SO_4 готовится изъ KCl обработкой его H_2SO_4; получается также какъ побочный продуктъ въ производствѣ дымящейся азотной кислоты. Довольно трудно растворяется въ водѣ (100 H_2O на 10 частей соли), кристаллизуется въ шестигранныхъ призмахъ, но безъ кристаллизаціонной воды. Употребляется для полученія углекалиевой соли по способу Леблана. — Въ химической практикѣ чаще употребляется кислая сѣрнокалиевая соль, $KHSO_4$, которая получается при нагрѣваніи кристалловъ средней соли съ сѣрной кислотой; кристаллизуется безводною въ большихъ ромбическихъ таблицахъ, и весьма легко растворяется въ водѣ; плавится около 200°, при болѣе высокой температурѣ превращается въ соль пиросѣрной кислоты, а уже около 600° распадается.

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

Она съ давнихъ поръ готовилась, да и теперь готовится въ селитряницахъ. Въ природѣ встрѣчается въ нѣкоторыхъ сырыхъ мѣстностяхъ. Этотъ способъ полученія разсматривался уже при описаніи способовъ добыванія азотной кислоты, такъ что мы коснемся его нѣсколькими словами. Вещества, содержащія азотъ, смѣшиваютъ съ известью и лѣсомъ, обливаютъ мочными экскрементами и оставляютъ лежать продолжительное время; иногда эту массу перемѣшиваютъ для равномѣрности гніенія; затѣмъ ее выщелачиваютъ водой и къ раствору прибавляютъ поташа, чтобы превести образовавшуюся углекаліевую соль въ селитру. Теперь уже KNO_3 готовятъ изъ чилійской (натронной) селитры $NaNO_3$, смѣшивая крѣпкій растворъ съ KCl; по закону Бертолета (см. ниже) получается $NaCl$ и KNO_3; растворъ выпариваютъ и при охлажденіи селитра выдѣляется въ безцвѣтныхъ кристаллахъ, имѣющихъ форму призмъ или иглъ, всегда испещренныхъ полосками, что служитъ ихъ отличительнымъ признакомъ; легко растворяется въ водѣ (25г – на 100 H_2O при 0°, и 100 – на 100 H_2O при 100°). При нагрѣваніи пла-

вится и затемъ разлагается на кислородъ и азотисто-калиевую соль; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи разлагается на окись калія, кислородъ и азотъ. Этимъ свойствомъ (отдавать кислородъ) и пользуются для составленія пороха, такъ какъ при вспышкѣ селитра передаетъ свой кислородъ сѣрѣ и углю. Калійная же селитра не можетъ быть замѣнена натронной, по причинѣ гигроскопичности послѣдней.

Теперь обратимся къ законамъ Бертолета. Намъ уже извѣстно, что при раствореніи солей въ водѣ происходитъ ихъ диссоціація. Въ виду этого можно опредѣлить, что свободная кислота одной соли и основаній другой могутъ отчасти нейтрализоваться и такимъ образомъ получаются двѣ новыя соли, но не въ такомъ количествѣ, какъ это слѣдуетъ по уравненію. Пояснимъ это примѣромъ: пусть имѣются растворы двухъ солей: $NaNO_3$ и KCl; основываясь на соображеніяхъ диссоціаціи, изложенныхъ выше, мы можемъ сказать, что въ растворѣ будетъ находиться сразу четыре соли: $NaNO_3$, KCl, KNO_3 и $NaCl$, что дѣйствительно и оправдывается. Исходя изъ подобныхъ результатовъ, полученныхъ отъ цѣлаго

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

соли оказываются растворимыми. Въ нашемъ послѣднемъ примѣрѣ подобное равновѣсіе установиться не можетъ, такъ какъ образующаяся нерастворимая $CaCO_3$ удалится изъ сферы дѣйствія, заставляя диссоціировать новыя количества взятыхъ солей, а поэтому взаимодѣйствіе не останавливается на какомъ-нибудь опредѣленномъ пунктѣ, но идетъ до конца. Въ этой реакціи уже не можетъ быть двухъ противоположныхъ направленій, а только одно, т.е. если бы мы смѣшали $CaCO_3$ и KHO, то реакція не пошла бы въ сторону образованія $Ca(HO)_2$ и K_2CO_3, такъ какъ $CaCO_3$ не растворимо въ водѣ и не диссоціируетъ въ ней.

Формулируя все сказанное, мы получимъ второй законъ Бертолета, ограничивающій дѣйствіе перваго закона: если при взаимодѣйствіи двухъ солей въ растворѣ образуется соль, которая при этомъ выдѣлится изъ раствора, то реакція идетъ до конца въ сторону образованія этой соли.

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

для реакций соли и кислоты или соли и основания; къ этимъ случаямъ можно вполнѣ применять тѣ же разсужденія, посредствомъ которыхъ мы пришли къ установленію законовъ Бертолета для реакцій между солями. Для большаго уясненія перваго закона, а также и способа добыванія калійной селитры, разсмотримъ подробнѣе реакцію между $NaNO_3$ и KCl. При сливаніи этихъ растворовъ должны образоваться четыре соли: $NaNO_3$, KCl, KNO_3 и $NaCl$. Пользуясь неодинаковою растворимостью этихъ солей, стараются поставить ходъ реакціи въ такія условія, чтобы она подходила къ требованіямъ втораго закона Бертолета. Для этого смѣшиваютъ горячіе насыщенные растворы $NaNO_3$ и KCl и выпариваютъ; тогда $NaCl$, какъ наименѣе растворимая въ горячей водѣ, выпадаетъ, и реакція идетъ въ сторону образованія ея и KNO_3. Когда почти весь образовавшійся $NaCl$ выдѣлится, и слѣдовательно взаимодѣйствіе прекратится, то сейчасъ же начнетъ выдѣляться KNO_3. Этотъ

растворъ сливаютъ въ другой чанъ и сильно охлаждаютъ; KNO_3, будучи мало растворимой солью въ холодной водѣ, почти вся выкристаллизовывается. Затѣмъ ее еще разъ кристаллизуютъ для окончательнаго удаленія NaCl.

Азотистокислый калій, KNO_2, получается сплавленіемъ селитры со свинцомъ; сплавленная селитра при дальнѣйшемъ повышеніи температуры выдѣляетъ кислородъ, который будетъ окислять Pb, такъ что, ведя осторожно реакцію, можно всю селитру перевести въ KNO_2. Она представляетъ бѣлую, кристаллическую, легкоплавкую массу, расплывающуюся на воздухѣ. Употребляется для приготовленія красокъ.

Углекислая соль, K_2CO_3, или иначе поташъ, получается изъ золы наземныхъ растеній, особенно изъ крапивы. Для добыванія поташа золу выщелачиваютъ водой; отцѣженный растворъ выпариваютъ въ чугунныхъ сковородахъ до-суха, и остатокъ прокаливаютъ. Такимъ способомъ добываютъ сырой поташъ, который содержитъ еще нѣкоторое количество примѣсей, какъ-то:

KCl, K_2SO_4, кремнекислая соль калія и др. Для получения более чистаго поташа, его еще разъ растворяютъ въ маломъ количествѣ воды, растворъ выпариваютъ и получаютъ такъ называемый „литрованный" поташъ. Въ настоящее время поташъ добывается изъ двууглекислаго калія черезъ накаливаніе:

$$2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Совершенно чистая углекислая соль получается прокаливаніемъ винного камня.

K_2CO_3 есть бѣлая масса съ щелочнымъ вкусомъ; весьма легко растворимъ въ водѣ и расплывается на воздухѣ, сильно поглощаетъ углекислоту и обращается въ кислую соль, такъ что получается обратная реакція полученія его. Плавится въ краснокаленномъ сосудѣ, и не разлагается. Изъ крѣпкаго раствора кристаллизуется въ видѣ (моноклиноэдрическихъ) призмъ съ 1,5 частицами воды. Въ спиртѣ не растворимъ. Употребляется главнымъ образомъ въ стекляномъ производствѣ.

Соединения калія съ сѣрой.

Сѣроводородистый калій, KHS, или сульфогидратъ калія получается пропусканіемъ сѣроводорода въ растворъ KHO: $H_2S + KHO = KHS + H_2O$.

Выпаривая растворъ, получимъ KHS въ безцвѣтныхъ ромбоэдрахъ; на воздухѣ расплывается.

Сѣрнистый калій, K_2S, получается прокаливаніемъ сѣрнокаліевой соли съ углемъ; $K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$; также получается, если къ раствору сульфогидрата калія прибавить щелока кали: $KHS + KHO = K_2S + H_2O$.

Темнокрасная, расплывчатая масса; легко растворима въ водѣ; кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ съ $5\,H_2O$.

Кромѣ K_2S извѣстны еще слѣдующія соединенія калія съ сѣрой: K_2S_3, K_2S_4 и K_2S_5. Носятъ общее названіе сѣрной печени.

Соли калія окрашиваютъ безцвѣтное пламя въ фіолетовый цвѣтъ. Изъ нерастворимыхъ солей надо отмѣтить: хлороплатинатъ калія и кремнефтористоводородный калій.

Рубидій (Rb=85) и Цезій (Cs=133)

Рубидій и цезій были открыты въ 1860 году Бунзеномъ и Кирхгоромъ помощью спектральнаго анализа. Они обыкновенно сопровождаютъ встрѣчающіяся соли калія, такъ какъ въ высшей степени сходны съ ними, но отличаются еще бо́льшей энергіей. Хотя они встрѣчаются въ малыхъ количествахъ, но однако въ природѣ находится нѣсколько минераловъ, содержащихъ сравнительно большія количества ихъ; такъ, въ минералѣ лепидолитѣ рубидій находится въ количествѣ 0,5%, а въ весьма рѣдкомъ минералѣ полуцитѣ окиси цезія находится около 30%. Спектръ рубидія отличается отъ спектра калія отсутствіемъ сплошного спектра, при чемъ рубидій характеризуется двумя красными и двумя фіолетовыми линіями, а спектръ цезія — двумя голубыми. Соли этихъ металловъ отличаются отъ солей К меньшей растворимостью. Этимъ свойствомъ солей пользуются для отдѣленія ихъ отъ солей калія. Берутъ растворъ КСl и приливаютъ нѣкоторое количество хлорной платины; тогда въ осадкѣ будутъ находиться двойныя соли,

хлороплатинаты калія, рубидія и цезія, при чемъ соли K относительно солей Rb и Cs отсядетъ немного. Полученный фильтрацией осадокъ промываютъ горячей водой, при чемъ количество послѣдней берется такое, чтобы не растворить всего осадка. Тогда въ растворъ перейдетъ хлороплатинатъ калія, въ осадкѣ же находятся соли рубидія и цезія. Повторяя нѣсколько разъ такую промывку, можно совершенно отдѣлить эти соли отъ солей K и даже раздѣлить ихъ, такъ какъ хлороплатинатъ Cs менѣе растворимъ такой же соли Rb, при чемъ спектроскопомъ опредѣляютъ относительныя количества солей, чтобы во-время окончить операцію. Металлическій Rb полученъ въ чистомъ видѣ разложеніемъ гальваническимъ токомъ расплавленнаго RbCl; это есть серебристаго цвѣта металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 1,52. Цезій получается довольно трудно, въ видѣ воспламеняющагося на воздухѣ металла, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 2,36.

Натрій (Na = 23)

Натрій въ природѣ весьма распространенъ, являясь составной частью кристаллическихъ породъ, и встрѣчается преимущественно въ видѣ поваренной соли, NaCl,

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

Металлический натрій былъ полученъ одновременно съ калиемъ Дэви въ 1807 году. Въ настоящее время его получаютъ возстановленіемъ углекислой соли углемъ, для чего накаливаютъ смѣсь Na_2CO_3 съ C въ желѣзныхъ ретортахъ, собирая выдѣляющіяся пары металлического натрія подъ керосинъ въ пріемникъ особаго устройства. Реакція идетъ слѣдующимъ образомъ:

$$Na_2CO_3 + 2C = Na_2 + 3CO.$$

Этотъ процессъ происходитъ гораздо легче, чѣмъ у калія, такъ какъ, во-первыхъ, натрій получается при болѣе низкой температурѣ, и, во-вторыхъ, натрій съ окисью углерода не образуетъ такого взрывчатаго соединенія, какъ калій, и поэтому и производство натрія значительно дешевле. Иногда Na получаютъ, подобно калію, изъ смѣси гидрата окиси съ углеродистымъ желѣзомъ; (послѣднее получается прокаливаніемъ смѣси опилокъ Fe съ варомъ безъ доступа воздуха, при чемъ варъ разрушается и остается черный осадокъ FeC_2, который употребляется какъ возстановитель). Реакція выражается уравненіемъ: $6NaHO + 2C = 2Na_2CO_3 + 3H_2 + Na_2$,

хотя оно является лишь схематическим, тогда как настоящая реакция выражается более сложным уравнением. Металлический натрий представляет блестящий серебряно-белый металл, мягкий, как воск; при обыкновенной температуре, в сухом разрезе покрывается слоем окиси и тускнеет. Удельный вес = 0,97; плавится при 95,6°; при температуре, близкой к красноканильному жару, улетучивается в виде безцветного пара. На воде плавает, разлагая ее, при чем образуется щелк натр и освобождается водород. Разложение менее сильное, чем при калии, и водород не воспламеняется. Воспламенение можно вызвать удержанием шарика натрия на одном месте.

Соединения натрия с кислородом.

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

Кромѣ окиси натрій даетъ еще два соединенія съ О, это: недокись натрія, состава Na_4O, — въ чистомъ видѣ не получена, и перекись натрія, Na_2O_2; это есть бѣлый порошекъ, расплывающійся на воздухѣ; получается накаливаніемъ натрія въ струѣ сухого, безъ углекислоты воздуха. Будучи энергичнымъ возстановителемъ и окислителемъ, употребляется для бѣленія вмѣсто перекисей водорода и барія. Всѣ три соединенія энергично соединяются съ водой, давая гидратъ натра, NaHO. Онъ получается, подобно KHO, кипяченіемъ десяти-процентнаго раствора соды, Na_2CO_3, съ $Ca(HO)_2$, отчего полученный $CaCO_3$ осаждается, а въ растворѣ остается NaHO, откуда его получаютъ той же операціей, какъ и KHO. Въ настоящее время NaHO получается какъ побочный продуктъ добыванія соды по способу Леблана. По свойствамъ совершенно сходенъ съ KHO; въ водѣ растворяется съ сильнымъ нагрѣваніемъ.

Теперь перейдемъ къ солямъ натрія.

Изъ солей натрія самой распространенной является NaCl, поваренная соль, или хлористый

натрій, который находится почти везде.
Въ природѣ онъ образуетъ громадныя залежи
каменной соли, при чемъ одна изъ мѣстностей
–Страссфуртъ– намъ уже извѣстна, кромѣ этого
онъ встрѣчается еще во многихъ другихъ мѣстахъ.
NaCl находится еще и въ морской водѣ, откуда
получается и теперь. Для этого во время
прилива впускаютъ морскую воду въ простран-
ные бассейны, и заставляютъ ее (на югѣ) испа-
ряться подъ дѣйствіемъ солнечнаго жара;
и первую часть осадка выбрасываютъ, такъ какъ это
будетъ почти чистая NaCl; или воду вымо-
разливаютъ (на сѣверѣ) и такимъ образомъ
все болѣе и болѣе концентрируютъ растворъ,
получая изъ него также сначала чистую соль.
Въ умѣренныхъ странахъ для этого пользуют-
ся градирнями; это есть длинные, открытые
сараи, наполненные хворостомъ, допускающимъ
свободный доступъ воздуха. На верхъ нака-
чиваютъ растворъ, который разливается
по хворосту; вслѣдствіи большой площади со-
прикосновенія растворъ быстро концентрируется.

Во всех этих способах необходимо следить за крепостью раствора, чтобы не допустить осаждение разных других солей, и во-время удалить чистую поваренную соль. Оставшийся раствор, так называемый маточный рассол, утилизируется для других целей. Хлористый натрий кристаллизуется в кубах, и, если кристаллизация идет медленно, эти кубы срастаются в полые пирамиды; растворимость NaCl незначительна и мало изменяется от повышения температуры (в 100 г. H_2O при 0° – 36 г. NaCl, а при 100° – 39 г.) При нагревании растрескивается, что зависит от того, что в середине куба находится маточный раствор, который, расширяясь, разрывает кристалл. При краснокалильном жаре плавится, а при высшей температуре улетучивается.

Бромистый и иодистый натрий, NaBr и NaJ кристаллизуются в кубах. с $2H_2O$, которую теряют около 30°. Практического применения, кроме как в медицине, не имеют.

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

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

Сернокислый натръ образуетъ большія призмы, кристаллизуясь съ $10H_2O$; на воздухѣ быстро вывѣтриваются, выдѣляетъ H_2O и распадается въ бѣлый порошокъ. При 33° плавится. Въ водѣ Na_2SO_4 довольно легко растворяется, при чемъ съ измѣненіемъ температуры растворимость ея значительно измѣняется: при повышеніи до 33° растворимость Na_2SO_4 увеличивается, при 33° достигаетъ maximum'а, а при дальнѣйшемъ повышеніи температуры уменьшается (при 0° 100 г. H_2O растворяютъ 12 г. Na_2SO_4, при 33° 100 г. H_2O — 223 г. Na_2SO_4, при 100° — 42 г. соли). Объясненіе такого страннаго явленія заключается въ томъ, что при 33° $Na_2SO_4 + 10H_2O$ начинаетъ диссоціировать, вы-

отнимая воду, при чемъ съ повышеніемъ температуры она даже въ водномъ растворѣ теряетъ постепенно кристаллизаціонную воду; такая соль уже значительно меньше растворима въ водѣ. Кристаллизуясь съ 10 H_2O, она выв'етривается, теряя девять H_2O. Na_2SO_4 принадлежитъ къ разряду солей, дающихъ пересыщенные растворы: если нагрѣть ее осторожно, предохранивъ отъ соприкосновенія съ воздухомъ, до 33° и дать затѣмъ ей остыть, то кристаллизаціи не произойдетъ, несмотря на то, что температура будетъ ниже 33°; но достаточно встряхнуть, чтобы кристеллизація 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, $NaHSO_4$. Въ техникѣ обѣ соли употребляются для изготовленія стекла, хотя Na_2SO_4 главнымъ образомъ для производства соды.

Сѣрнистонатровая соль, Na_2SO_3, и кислая сѣрнистонатровая соль, $NaHSO_3$. Первая получается отъ насыщенія ѣдкаго натра сѣрнистымъ газомъ, вторая уже – при пропусканіе SO_2 въ растворъ соды.

Кристаллизуются въ небольшихъ призмахъ; легко растворимы въ водѣ и прочіе такихъ усе соединеній К.

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, при чемъ такоже можетъ легко образоваться и пересыщенный растворъ.

Употребляется въ фотографіи для фиксированія негативовъ, вслѣдствіе способности растворять неразложившіяся отъ дѣйствія свѣта галлоидныя соединенія серебра; въ техникѣ извѣстна подъ названіемъ антихлора, такъ какъ, соединяясь съ хлоромъ, можетъ съ успѣхомъ примѣняться при бѣленіи полотна.

Азотонатріевая соль

Азотнокислый натрій, $NaNO_3$, или чилійская селитра образуетъ большія залежи; вслѣдствіе своей кристаллизаціи въ ромбоэдрахъ близкихъ къ кубамъ, называется еще и кубической селитрой; легко растворяется въ водѣ; въ воздухѣ притягиваетъ воду; и своей-то гигроскопичностью отлича-

ется отъ калійной, и поэтому не применяется въ фабрикаціи стекла. Плавится нѣсколько выше 300°. Употребляется въ большомъ количествѣ для приготовленія азотной кислоты и камневой селитры.

Углекислая соль, Na_2CO_3 или сода, вслѣдствіе своего громаднаго значенія добывается въ очень большихъ размѣрахъ. Въ прежнее время ее получали изъ золы морскихъ растеній, при чемъ сода была очень нечиста. Этотъ способъ держался долгое время, пока французъ Леблянъ не предложилъ новый. Сущность этого способа заключается въ томъ, что NaCl переводятъ въ Na_2SO_4, а затѣмъ уже эту послѣднюю, предварительно высушенную, смѣшиваютъ съ углемъ и углекислой солью, $CaCO_3$; при этомъ Na_2SO_4 раскисляется, образуя сѣрнистый натрій; послѣдній реагируетъ съ $CaCO_3$, давая сѣрнистый кальцій и углекислоту. Схема этого производства можетъ быть выражена слѣдующими уравненіями:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl; \quad Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2;$$

$$\text{и} \quad Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Послѣдняя реакція идетъ на самомъ дѣлѣ нѣсколько

иначе: дѣло въ томъ, что вслѣдствіе сильнаго на-
грѣванія происходитъ разложеніе $CaCO_3$ на
окись кальція и углекислоту; CaO тотчасъ же
соединяется съ CaS, и вѣроятно даетъ двойную
соль, называемую содовымъ остаткомъ, при
чемъ она нерастворима; углекислота же, соединя-
ясь съ раскаленнымъ углемъ, переходитъ въ окись
углерода. Затѣмъ приступаютъ къ операціи вы-
щелачиванія, при чемъ CaO переходитъ въ гид-
ратъ и дѣйствуетъ на соду, при чемъ образует-
ся $NaHO$; вслѣдствіе этого приходится соду кри-
сталлизовать, и такимъ образомъ освободить отъ
ѣдкаго натра. Въ настоящее время начинаетъ
входить въ употребленіе способъ Сольве, иначе
называемый амміачнымъ. Онъ состоитъ въ томъ,
что въ насыщенный растворъ $NaCl$ пропускаютъ
амміакъ и углекислоту, отчего сперва образуется
кислая углеамміачная соль, которая реагируетъ съ $NaCl$:

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

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

полученія NH_3, который опять въ дѣло; точно такъ же и углекислоту, которая выдѣляется при прокаливаніи $NaHCO_3$, пускаютъ въ произ= водство, а поэтому способъ Сольве значительно экономичнѣе способа Леблана; но послѣдній удерживается въ практикѣ благодаря тому, что при производствѣ получается довольно цѣнный побочный продуктъ — соляная кислота.

Кристаллы соды, состава $Na_2CO_3 + 10H_2O$, на воз= духѣ вывѣтриваются, распадаясь въ бѣлый поро= шокъ; при 50° плавятся въ кристаллизаціонной водѣ; при бѣло-каленомъ жарѣ улетучиваются. Употребляется Na_2CO_3 на стекляныхъ фабри= кахъ, на мыльныхъ заводахъ и др.

Кислая или дву-углекатровая соль, $NaHCO_3$, образуется изъ средней соли насыщеніемъ ея раство= ра углекислотой: $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3$.

Кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды; въ водѣ сравнительно Na_2CO_3 мало растворима, и также и мало прочна, выдѣляя CO_2.

Съ фосфорной кислотой натрій даетъ три соеди= ненія: Na_3PO_4, Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4, изъ ко=

торых мы разсмотримъ только двухметаллическую соль.

Ортофосфорнонатровая соль, Na_2HPO_4, получается изъ раствора фосфорнокаліевой соли при дѣйствіи соды. Будучи довольно постоянной, изъ раствора кристаллизуется въ большихъ призмахъ съ $12H_2O$; которыя на воздухѣ выв'триваются. При накаливаніи теряетъ воду и переходитъ въ соль пирофосфорной кислоты. Употребляется въ медицинѣ и лабораторной практикѣ.

Сѣрнистый натрій, Na_2S, получается при прокаливаніи Na_2SO_4 съ углемъ: $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$. По свойствамъ совершенно сходенъ съ сѣрнистымъ каліемъ.

Кремненатріевая соль, получается при сплавленіи соды съ кремнеземомъ въ видѣ стеклянной массы, которая растворяется при кипяченіи въ водѣ. Такой растворъ называется растворимымъ или функовымъ стекломъ, причемъ имѣетъ обширное примѣненіе въ техникѣ: предохраняетъ дерево, холстъ и т. п. отъ огня

и вліянія погоды.

Литій (Li = 7)

Литій довольно распространенъ въ природѣ; онъ находится въ нѣкоторыхъ минералахъ и между прочимъ въ лепидолитѣ (литіевой слюдѣ) содержится около 3% его окиси; изъ почвы выбирается нѣкоторыми растеніями, въ золѣ которыхъ иногда находится значительное количество его; къ такимъ растеніямъ принадлежитъ табакъ. Соли литія окрашиваютъ пламя въ карминовый цвѣтъ. Металлическій литій получается электролизомъ расплавленнаго хлористаго литія. Онъ представляетъ серебристо-бѣлый, мягкій металлъ, который разлагаетъ воду. Удѣльный вѣсъ его = 0,6; это самый легкій металлъ, который плаваетъ даже въ нефти. Плавится при 180° и горитъ бѣлымъ пламенемъ. По солямъ своимъ сходенъ съ натріемъ, исключая углекислой и фосфорнокислой, которыя для него не растворимы, что приближаетъ его къ металламъ щелочно-земельной группы.

Аммоній

Рядомъ съ этими металлами необходимо разсматривать и свойства соединеній сложной группы, NH_4, - аммонія, - который играетъ роль основанія и даетъ соли, подобныя солямъ калія и натрія, реагируя при этомъ какъ одноатомный металлъ. Въ отдѣльномъ чистомъ видѣ не полученъ по причинѣ легкой разлагаемости на амміакъ и водородъ. Но металличность этого радикала указываетъ существованіе аммоніевой амальгамы, вполнѣ сходной съ натріевой. Для полученія ея обливаютъ амальгаму натрія крѣпкимъ растворомъ NH_4Cl, при чемъ масса сильно увеличивается въ объемѣ. Однако она очень непостоянна и скоро разлагается на ртуть, амміакъ и водородъ.

Амміакъ, растворяясь въ водѣ, образуетъ щелочную жидкость, которая реагируетъ какъ гидратъ окиси аммонія, $(NH_4)HO$, но получить такое соединеніе нельзя, такъ какъ при этомъ оно разлагается на NH_3 и H_2O.

Хлористый аммоній, NH_4Cl, нашатырь, получался прежде переработкой навоза; теперь же добываніе его производится исключительно изъ газовыхъ водъ, насыщая ихъ соляной кислотой и затѣмъ производя испареніе; образовавшійся продуктъ еще весьма нечистъ, почему его подвергаютъ возгонкѣ и получаютъ въ видѣ сплошной кристаллической массы, состоящей изъ правильныхъ иголокъ. Легко растворяется въ водѣ, и кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды въ кубахъ или октаэдрахъ. При нагрѣваніи перегоняется, не плавясь, при чемъ отчасти диссоціируетъ; продукты ея диссоціаціи, NH_3 и HCl, снова соединяются въ охлажденныхъ мѣстахъ, образуя NH_4Cl; при 350° полная диссоціація. Можно доказать подобное разложеніе NH_4Cl даже при 100°, именно при кипяченіи его раствора пары воды заключаютъ NH_3, а жидкость дѣлается кислой отъ присутствія HCl. Употребленіе его чрезвычайно разнообразно.

Сѣрнокислый аммоній, $(NH_4)_2SO_4$, особеннаго значенія не имѣетъ; иногда употребляется для полученія NH_4Cl, для чего накаливаютъ смѣсь

сернокаліевой соли съ $NaCl$.

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

$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$; $NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$.

Углекислый аммоній, $(NH_4)_2CO_3$, получается перегонкой навоза съ $CaCO_3$, при чемъ образуется бѣлая кристаллическая масса:

$$2NH_4Cl + CaCO_3 = CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3.$$

Продажный углекислый аммоній представляетъ соединеніе углеамміачной соли съ угольнымъ ангидридомъ, и потому разсматривается какъ соединеніе кислой углеамміачной съ карбаминоамміачной солью. Составъ карбаминовой кислоты есть $CO\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$; если здѣсь замѣнить H въ водномъ остаткѣ NH_4, то и получится карбаминовокислый аммоній, $CO\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}$. Происходитъ это отъ того, что при накаливаніи сухихъ навозныхъ и костяныхъ послѣдній выдѣляетъ CO_2, а навозъ – NH_3, которые и соединяются: $2NH_3 + CO_2 = CO\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}$.

$(NH_4)_2CO_3$ есть бѣлая, очень летучая масса съ запахомъ амміака; въ водѣ легко растворяется.

На воздухѣ, принимая воду и углекислоту, превращается въ кислую углеаммоніевую соль, $(NH_4)HCO_3$, изоморфную съ соотвѣтствующей солью калія. Эта соль гораздо менѣе растворима, чѣмъ $(NH_4)_2CO_3$. Употребленіе обѣихъ солей весьма разнообразное.

Сѣрнистый аммоній, $(NH_4)S$, образуется въ кристаллахъ, если при низкой температурѣ смѣшивать сѣрнистый водородъ съ сухимъ амміакомъ:

$$4NH_3 + 2H_2S = 2(NH_4)_2S,$$

но при комнатной температурѣ происходитъ обратная реакція т.е. разложеніе $(NH_4)_2S$. Это есть безцвѣтное, весьма непрочное летучее кристаллическое вещество, непріятнаго запаха и довольно ядовитое; въ водѣ оно растворяется, при чемъ разлагается при доступѣ кислорода воздуха на H_2O и сѣру, отчего растворъ принимаетъ желтую окраску; эта послѣдняя зависитъ отъ образованія сульфатовъ.

Сѣрнисто-водородный аммоній, $(NH_4)HS$, получается при избыткѣ NH_3 во время полученія $(NH_4)_2S$. Это есть также безцвѣтная легкокипящая,

которая вскоръ дълается зеленой. Употребляются обыкновенно въ лабораторіяхъ какъ реактивы.

Щелочноземельная группа.

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

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

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

Металлы этой группы двухъ-атомны и ихъ нормальныя соединенія съ кислородомъ соотвѣтствуютъ типу RO. Теперь разсмотримъ періодичность ихъ свойствъ въ зависимости отъ величины атомнаго

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

постоянной. Относительно хлористыхъ и азотно-кислыхъ солей замѣчается подобная же періодичность. Итакъ, общая характеристика этихъ металловъ выражается въ значительной трудности растворенія большинства ихъ соединеній

Кальцій (Ca = 40)

Въ природѣ кальцій встрѣчается въ громадныхъ количествахъ, при чемъ известняки имѣютъ въ своемъ составѣ углекальціевую соль, $CaCO_3$, мѣлъ или мѣловыя формаціи, образующія собой цѣлыя геологическія наслоенія, преимущественно состоятъ изъ сѣрнокислой соли, $CaSO_4$; въ различныхъ соединеніяхъ образуетъ минералы, какъ-то: плавиковый шпатъ, ангидритъ и др.

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

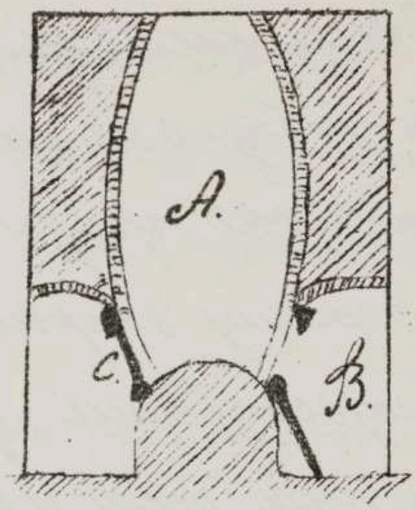
Съ кислородомъ кальцій даетъ два соединенія:
CaO - окись кальція и CaO_2 - перекись.
Окись кальція, CaO, или негашеная известь въ свободномъ состояніи не встрѣчается, такъ какъ оно представляетъ энергичное основаніе и поэтому энергично соединяется съ кислотными веществами, давая при этомъ соли. Обыкновенно она соединяется съ углекислотой воздуха, образуя при этомъ углекальціевую соль, $CaCO_3$.
Изъ этой-то соли обыкновенно и получаютъ CaO; именно при накаливаніи $CaCO_3$ разлагается:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Для добыванія изъ этой соли ($CaCO_3$) окиси кальція по приведенному уравненію, обыкновенно устраиваютъ печи (изображено на фиг. 4), преимущественно каменныя. Во внутренность А этой печи кладется раздробленная обжигаемая масса $CaCO_3$, иногда ее смѣшиваютъ съ углемъ, и затѣмъ накаливаютъ ее, зажигая топку В; тогда отъ дѣйствія сильнаго жара происходитъ разложеніе $CaCO_3$ на CO_2 и CaO, при чемъ углекислота удаляется черезъ верхнее открытое отверстіе.

Уголь прибавляютъ для того, чтобы реакція шла быстрѣе. Помѣръ обжиганія нижнихъ слоевъ открываютъ заслонку с, выгребаютъ негашеную известь, а сверху насыпаютъ новые слои углекальціевой соли, такимъ образомъ печи дѣйствуютъ непрерывно. Полученная послѣ обжиганія известь сохраняетъ форму тѣхъ кусковъ, которые подвергались накаливанію, потому что связь между частицами не нарушается. На воздухѣ вскорѣ эти куски поглощаютъ влагу и углекислоту, и распадаются. Безводная окись кальція при соприкосновеніи съ водою переходитъ въ гидратъ, при чемъ выдѣляется большое количество тепла. Этотъ процессъ называется гашеніемъ извести и производится для практическихъ цѣлей въ большихъ размѣрахъ, въ виду чего мы нѣсколько подробнѣе разсмотримъ этотъ процессъ.

фиг. 74.



Гашеніе извести требуетъ болѣе или менѣе про=

должительнаго времени, что зависитъ отъ той сте=
пени, съ которой произведено обжиганіе и отъ того,
когда производится гашеніе: тотчасъ послѣ обжига=
нія гашеніе происходитъ сразу, а гашеніе жженой
извести требуетъ времени. Это объясняется тѣмъ,
что на воздухѣ жженая известь притягиваетъ
углекислоту и отчасти (съ поверхности) пере=
ходитъ въ $CaCO_3$. Въ началѣ процесса тепла вы=
дѣляется не особенно много, но мало-по-малу ко=
личество тепла скопляется много, реакція идетъ
уже гораздо быстрѣе; масса нагрѣвается выше
100°. Реакція идетъ по уравненію:

$$CaO + H_2O = Ca(HO)_2.$$

При этомъ гидратъ окиси кальція, $Ca(HO)_2$,
или гашеная известь получается въ видѣ
мелкаго бѣлаго порошка, мало растворимаго въ
водѣ. Этотъ порошекъ настолько мелокъ, что
въ водномъ растворѣ долгое время не осаждает=
ся и вода кажется мутной. Подобный раство=
носитъ названіе известковаго молока и упо=
требляется какъ сильное основаніе. При гаше=
ніи необходимо брать воды въ достаточномъ

количествѣ, въ противномъ случаѣ остаются куски негашеной извести. При температурѣ краснаго каленія гидратъ окиси кальція теряетъ воду, превращаясь опять въ безводную окись. Примѣненій гашеной извести весьма обширно, но главнымъ образомъ она идетъ на приготовленіе цементовъ. Эти послѣдніе вообще раздѣляются на гидравлическія и воздушные. Гидравлическій застываетъ на воздухѣ, но особенно сильно подъ водой, гдѣ онъ превращается въ столь твердое вещество, что его съ трудомъ разбиваютъ (монолитъ). Воздушный цементъ состоитъ изъ гашеной извести, смѣшанной съ пескомъ и служитъ для склеиванія кирпичей. Эта масса затвердѣваетъ на воздухѣ отъ двухъ причинъ, и, хотя очень твердой никогда не бываетъ, но все-таки по крѣпости не уступаетъ кирпичу. Одна изъ причинъ затвердѣванія состоитъ въ притягиваніи цементомъ углекислоты изъ воздуха и превращается въ известнякъ $CaCO_3$ и, такъ какъ смѣсь занимаетъ тотъ же объемъ, то и происходитъ уплотненіе. Второй причиной

затвердѣванія цемента является присутствіе песка; онъ играетъ въ процессѣ отвердѣванія 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 склеенной массѣ образовались бы трещины, такъ что она вовсе бы не произвела тѣсклеиванія камней, какого стараются достичь; 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, при чемъ 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;

а на глину известь действуетъ легче, чѣмъ на кремнеземъ песка. Эти цементы готовятся или просто обжиганіемъ известняка, если онъ содержитъ извѣстное количество глины, или же обожженый известнякъ смѣшиваютъ съ глиной и снова обжигаютъ. Всѣ вообще гидравлическіе цементы совершенно затвердѣваютъ только лишь подъ водой.

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

Галоидныя соединенія.

Кальцій даетъ соединенія со всѣми галоидами.

Хлористый кальцій, $CaCl_2$, получается при дѣйствіи соляной кислоты на мѣлъ, при чемъ выдѣляется CO_2, а въ растворѣ $CaCl_2$. Теперь же онъ получается какъ побочный продуктъ въ огромномъ количествѣ при полученіи соды, амміака и хлора. При выпариваніи раствора онъ кристаллизуется съ $6H_2O$ въ большихъ прозрачныхъ призмахъ, расплывающихся на воздухѣ. Около 200° теряетъ 4 частицы H_2O, почему при охлажде-

ний усадно поглощаетъ воду, и употребляется въ такомъ состояніи для высушиванія газовъ. При болѣе высокой температурѣ теряетъ остальныя частицы воды, при чемъ отчасти разлагается этой же водой по уравненію:

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl.$$

Въ спиртѣ растворяется. При растваореніи въ водѣ въ смѣси со снѣгомъ понижаетъ температуру до $-40°$.

Фтористый кальцій, $CaFl_2$, или плавиковый шпатъ находится въ природѣ. Онъ образуетъ кристаллы (преимущественно кубы или октаэдры), иногда прозрачные, иногда окрашенные. Кристаллы эти при нагрѣваніи легко плавятся въ легко тягучую массу, благодаря чему $CaFl_2$ употребляется въ металлургіи. Для того, чтобы возстановляемый металлъ вновь не окислялся, руду смѣшиваютъ съ $CaFl_2$ и затѣмъ приступаютъ къ плавленію: тогда $CaFl_2$, какъ болѣе легкій, всплываетъ на поверхность металла, расплавляется и образуетъ слой, который предохраняетъ

расплавленный металлъ отъ дѣйствія кислорода воздуха; отчего $CaFl_2$ и называется плавиковымъ шпатомъ. Выставленный на солнцѣ, фтористый кальцій послѣ бѣленія фосфоресцируетъ. Въ водѣ не растворимъ; крѣпкой сѣрной кислотой разлагается, при чемъ выдѣляется HFl.

Хлорная известь, $Ca(ClO)_2$, готовится насыщеніемъ гашеной извести хлоромъ; для этого надъ $Ca(HO)_2$ при низкой температурѣ пропускаютъ хлоръ:

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

Полное превращеніе пушонки въ бѣлильную известь никогда не достигается. Въ смѣси съ $Ca(HO)_2$ и $CaCl_2$ бѣлильная известь представляетъ бѣлый порошокъ съ запахомъ хлора. Въ техникѣ ее употребляютъ при бѣленіи, при чемъ ее смѣшиваютъ съ HCl, которая выдѣлитъ хлоръ, обусловливающій процессъ бѣленія. Въ водѣ легко растворяется, при чемъ растворъ имѣетъ щелочную реакцію. При нагрѣваніи разлагается

на кислород и хлористый кальций

Сернокислый кальций, $CaSO_4$, находится в природе в двух состояниях: без кристаллизационной воды или с двумя частицами H_2O. Первая соль образует в природе минерал ангидрит, кристаллизующийся в формах ромбической системы. Вторая соль называется гипсом, который кристаллизуется в больших прозрачных кристаллах. Если осторожно обжигать гипс, то он теряет воду и образует алебастр, который имеет большое применение в практике; так его употребляют для лепных работ, ибо он, будучи смешан с водою, дает вязкое тесто, легко принимающее всь формы; это тесто вскоре затвердѣвает, что происходит от того, что гипс, лишенный воды, но обладающий способностью соединяться с ней, вступает в соединение с H_2O, и получается кристаллический $CaSO_4+2H_2O$. Гипс лучше растворяется в холодной водѣ, чѣм в горячей и всего лучше при 36°. При накаливании до 200°

теряетъ способность соединяться съ водой.
Фосфорнокислый кальцій, $Ca_3(PO_4)_2$ или средняя соль находится въ природѣ въ соединеніи съ $CaFl_2$ въ видѣ минерала апатита, кромѣ того находится въ костяхъ, въ пометѣ птицъ (гуано) и проч. Въ аморфномъ состояніи образуетъ большія залежи, носящія названіе фосфоритовъ. При выщелачиваніи переходятъ въ почву, откуда выбираются растеніями. Будучи такимъ образомъ составной частью питанія растеній, фосфорнокальціевая соль является необходимой въ почвѣ. Но такъ какъ растенія уносятъ фосфорную кислоту, то и является надобность въ удобреніи истощенной почвы. Въ водѣ $Ca_3(PO_4)_2$ не растворима, но въ водѣ, содержащей нѣкоторыя соли, растворяется. Иногда эту соль переводятъ сѣрной кислотой въ другую соль $CaH_4(PO_4)_2$, которая составляетъ существенную часть такъ называемаго суперфосфата, идущаго на удобреніе почвы.

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

Углекальцієвая соль не растворима въ чистой водѣ, но въ водѣ, содержащей углекислоту, растворяется; если испарять подобный растворъ, то $CaCO_3$ отсѣдаетъ, чѣмъ и объясняется образованіе сталактитовъ и сталагмитовъ. Вода, проходя сквозь почву, содержащую $CaCO_3$, и, будучи сама насыщена углекислотой воздуха, растворяетъ известнякъ, и выходитъ на потолокъ пещеры; здѣсь, въ соприкосновеніи съ воздухомъ, выдѣляетъ CO_2, — тогда $CaCO_3$, являясь уже не растворимой, отсѣдаетъ, образуя небольшое возвышеніе; это послѣднее растетъ съ испареніемъ слѣдующихъ капель воды; если же капли будутъ падать сверху на дно пещеры, то начинается такое же образованіе сталагмитовъ. Нѣкоторые минеральные источники также имѣютъ $CaCO_3$ растворенными, при чемъ опущенные туда предметы покрываются $CaCO_3$. Такая вода называется жесткой. Если жесткую воду употреблять для питанія котловъ, то въ нихъ образуется накипь, которая служитъ причиной взрыва котла. Объясняется это такимъ образомъ: когда вода, содержащая $CaCO_3$ въ растворѣ, при кипяченіи совершенно теряетъ CO_2, и $CaCO_3$ уже не

осаждаться на стѣнки котла, образуя мало по малу толстую кору. Если теперь вода, попадетъ подъ эту корку на раскаленный металлъ, то мгновенно получается большое количество паровъ, что мо= жетъ служить причиной взрыва. — При накали= ваніи $CaCO_3$ теряетъ CO_2, не расплавляясь.

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

Сѣрнистый кальцій, CaS, получается при прокаливаніи гипса ($CaSO_4$) съ углемъ. Въ во= дѣ почти не растворимъ; на воздухѣ разла= гается. CaS, а также и всѣ сѣрнистыя соединенія щелочно-земельныхъ металловъ, обладаютъ способностью фосфоресцировать, испуская въ темнотѣ яркій свѣтъ. На этомъ основано приготовленіе свѣтящихся красокъ.

Для сообщенія этими красками различныхъ цвѣтовъ примѣшиваютъ соли другихъ металловъ. Другія высшія соединенія Ca съ S вѣроятно су= ществуютъ, хотя въ чистомъ видѣ не получены.

Стронций (Sr=87)

Стронций встречается в природе довольно редко: в виде углекислой соли, $SrCO_3$ – стронціанита и в виде сѣрнокислой, $SrSO_4$, – целестина.

Металлический стронций былъ полученъ электролизомъ расплавленнаго $SrCl_2$; это есть металлъ свѣтло-желтаго цвѣта, разлагающій воду при обыкновенной температурѣ, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 2,5

Окись стронція, SrO, получается при накаливаніи $SrCO_3$, но такъ какъ углекислый стронцій болѣе постоянен, нежели $CaCO_3$, и не скоро отдаетъ CO_2, то обыкновенно накаливаютъ азотнокислую соль. Съ водой SrO соединяется энергично, причемъ образуется гидратъ окиси, $Sr(HO)_2$, которая однако отъ накаливанія разлагается. Окись употребляется сахарномъ производствѣ для извлеченія сахара изъ патоки, такъ какъ съ сахаромъ SrO образуетъ нерастворимое соединеніе, сахарат

Хлористый стронцій, $SrCl_2$, получается изъ $SrCO_3$, расплывается на воздухѣ, растворяется въ водѣ, кристаллизуется съ $6H_2O$.

Сѣрнокислый стронцій, $SrSO_4$, получается от

смѣшенія какой-нибудь соли Sr съ сѣрной кислотой.
Азотно-стронціевая соль, $Sr(NO_3)_2$, получается растворенiемъ углекислой соли въ азотной кислотѣ; употребляется въ пиротехникѣ для полученія красныхъ огней.
Углестронціевая соль, $SrCO_3$, находится въ природѣ. Въ кислотахъ легко растворима и служитъ для полученія другихъ солей Sr.
Всѣ летучія соединенія окрашиваютъ пламя въ карминно-красный цвѣтъ.

Барій (Ba = 137)

Барій встрѣчается въ природѣ въ двухъ видахъ: въ видѣ сѣрнобаритовой соли, $BaSO_4$, которая называется тяжелымъ шпатомъ, или въ видѣ углекислой соли, $BaCO_3$, – витерита.
Соединенія барія можно было-бы получать изъ витерита, но за рѣдкостью этого минерала приходится имѣть дѣло съ $BaSO_4$, хотя переработка его очень трудна. Въ виду нерастворимости сѣрнокислаго барія въ водѣ, приходится накалять смѣсь $BaSO_4$ съ углемъ; тогда C отниметъ O, и $BaSO_4$ перейдетъ

въ BaS, уже растворимый въ водѣ. Обработавъ его соляной кислотой, получаютъ хлористый барій и сѣроводородъ: $BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$. Изъ этого соединенія барій былъ въ металлическомъ видѣ, при посредствѣ сильнаго гальваническаго тока. Полученный барій представляетъ свѣтло-желтый металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ = 3,6; плавится при красно-каленьемъ жарѣ. На воздухѣ быстро окисляется и разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ.

Изъ кислородныхъ соединеній барія извѣстны два: окись барія, BaO, и перекись —, BaO_2.

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

Раствор $Ba(HO)_2$ в воде, называемый баритовой водой, представляет сильное основание; на воздухе он поглощает CO_2 и переходит в нерастворимую углебариевую соль. $Ba(HO)_2$ при сильном накаливании плавится, но не разлагается, хотя теряет всю кристаллизационную воду.

Перекись бария, BaO_2, имеет большое применение, а поэтому получается в огромном количестве. Ее можно получать при накаливании окиси бария в струе кислорода, при чем температура накаливания не должна быть больше 350°, иначе при 400° происходит обратное разложение. Этот-то легкий переход BaO_2 в BaO утилизируется для получения кислорода. При этом способе перекись бария оказывается нечистой, для чего ее разводят в слабой кислоте; при этом получается хлористый барий и H_2O_2:

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

В эту смесь прибавляют гидрат окиси бария, отчего осаждается уже чистая BaO_2:

$$Ba(HO)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O.$$

Перекись барія представляетъ бѣлый порошокъ.

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

Азотнокислый барій, $Ba(NO_3)_2$ получается при растореніи въ HNO_3 – углебаріевой соли; легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется безцвѣтными октаэдрами. Употребляется въ пиротехникѣ при приготовленіи зеленыхъ бенгальскихъ огней.

Сѣрнокислый барій, $BaSO_4$, встрѣчается въ природѣ въ видѣ тяжелаго шпата. Получается всегда при дѣйствіи сѣрной кислоты или какой-нибудь сѣрнокислой соли на соль барія; не растворимъ въ водѣ и кислотахъ; такая сѣрнобаріевая соль употребляется какъ бѣлая краска; примѣшивается вездѣ: въ бумагу для вѣса и уруч. При накаливаніи съ С удаляетъ растворимый BaS.

Углекислый барій, $BaCO_3$, получается осажденіемъ растворимыхъ соединеній барія углекислыми щелочами. Въ природѣ образуетъ минералъ витеритъ.

Сѣрнистый барій, BaS, получается при прокаливаніи $BaSO_4$ съ углемъ; подобно CaS, обладаетъ способностью фосфоресцировать, и потому идетъ для приготовленія свѣтящихся красокъ

Магній (Mg = 24)

Магній, являясь членомъ той же группы періодической системы, какъ и Ca, Sr, Ba, однако по своимъ свойствамъ своимъ приближается къ цинку и кадмію: именно, въ то время какъ для щелочно-земельныхъ металловъ сѣрнокислыя соли являются почти совсѣмъ нерастворимыми, наоборотъ $MgSO_4$ характеризуется легкостью растворенія. Магній въ природѣ встрѣчается очень часто, образуя различные минералы: магнезитъ ($MgCO_3$); такое же соединеніе съ $CaCO_3$ образуетъ доломитъ, представляющій собой хорошій примѣръ изоморфной смѣси; соединенія его съ силикатами носятъ названія серпентина, морской пѣнки и т. п.

Минеральные источники, а также морская вода содержатъ соли магнія въ значительномъ количествѣ: знаменитыя Эбсонскія воды содержатъ Единъ лишь $MgSO_4$, который находится и въ морской водѣ. Металлическій магній, благодаря довольно большому примѣненію, готовится въ громадныхъ количествѣ. Получается онъ возстановленіемъ хлористаго магнія металлическимъ натріемъ. Но такъ какъ при температурѣ этой реакціи магній улетучивается и, слѣдовательно, можетъ теряться напрасно, то на практикѣ не употребляютъ Единъ $MgCl_2$, но двойную соль, состава $MgCl_2 + NaCl$; тогда температура реакціи возстановленія значительно понижается и въ результатѣ получается большое количество Mg.

Итакъ, Mg получаютъ при накаливаніи смѣси изъ $MgCl_2 + NaCl$ и металлическаго натрія, причемъ реакція выразится уравненіемъ:

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

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

Магній представляетъ собою металлъ, цвѣтомъ и блескомъ похожій на серебро, съ удѣльнымъ вѣсомъ = 1,7; ковокъ, вытягивается въ проволоку и вальцуется въ формы. При темно-красномъ каленіи магній сгараетъ плавится, легко перегоняется при свѣтломъ красномъ каленіи сгараетъ. На воздухѣ не окисляется, а воду разлагаетъ только горячую, но и тутъ медленно. Будучи нагрѣтъ, горитъ ослѣпительно-бѣлымъ свѣтомъ; этотъ свѣтъ содержитъ въ себѣ много химическихъ лучей, почему и употребляется въ фотографіи для искусственнаго освѣщенія. Для дешевизны магній сплавливаютъ съ цинкомъ, который тоже способенъ горѣть.

Окись магнія, MgO, получается при горѣніи магнія, или же при накаливаніи $MgCO_3$ и называется магнезіей. Это есть бѣлый, аморфный, весьма объемистый порошокъ; очень трудно растворяется въ водѣ, сообщая ей слабую щелочную реакцію.

Гидратъ окиси магнія, $Mg(HO)_2$, получается при дѣйствіи щелочи на соль магнія въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка; весьма мало растворимъ въ водѣ. При накаливаніи онъ=

уплаетъ воду, превращаясь въ MgO.

Хлористый магній, $MgCl_2$, находится во многихъ источникахъ и въ Стассфуртскихъ залежахъ. Исключительно идетъ для полученія металлическаго магнія. Кристаллизуется изъ раствора углемагніевой соли въ соляной кислотѣ съ $6H_2O$; кристаллы на воздухѣ расплываются; при нагрѣваніи теряетъ воду, и при этомъ разлагается:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl,$$

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

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

Сѣрномагніевая соль, $MgSO_4$, встрѣчается во многихъ источникахъ, и называется англійской или горькой солью. Въ водѣ легко растворима,

кристаллизуется съ 7 H_2O въ ромбоэдрическихъ или
еще тонкихъ иглахъ; при нагрѣваніи легко
отдаетъ 6 H_2O, послѣднюю теряетъ только при
200°. Легко даетъ двойныя соли, представляю-
щія хорошій примѣръ изоморфизма. Въ этомъ
случаѣ двойныя соли можно разсматривать какъ
замѣщенія послѣдней частицы воды изоморф-
ной солью; доказывается это тѣмъ, что двой-
ныя соли легко отдаютъ всю воду. Кристаллы
$MgSO_4$ на воздухѣ вывѣтриваются. Главное
употребленіе этой соли въ медицинѣ.
Углемагніевая соль, $MgCO_3$, встрѣчается въ
природѣ или въ аморфномъ видѣ (въ долomитѣ),
или въ кристаллическомъ (въ магнезитѣ). При
смѣшеніи растворовъ солей магнія съ углекис-
лымъ каліемъ или натріемъ происходитъ
нѣкоторое взаимодѣйствіе, результатомъ ко-
тораго является осадокъ бѣлаго цвѣта основ-
ной соли магнія, а не $MgCO_3$, при чемъ часть
углекислоты выдѣляется. Составъ этой основной
соли весьма различенъ; обыкновенный ея составъ
выражается формулой $Mg(HO)_2 + 4MgCO_3 + 4H_2O$.

Моск. Механ.-Машиностр. ин-т
БИБЛІОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

Углекислый магний растворяется въ водѣ, содержащей углекислоту. Этимъ свойствомъ и пользуются для полученія чистаго углекислаго магнія; растворяютъ магнезитъ въ водѣ, содержащей углекислоту, нагрѣваютъ, затѣмъ сливаютъ съ оставшагося осадка, и, когда отъ нагрѣванія улетучится вся CO_2, получаютъ кристаллы средней углемагніевой соли, состава $MgCO_3 + 3H_2O$; но эта соль очень непрочна, и легко переходитъ въ основную соль. Это есть чрезвычайно легкій и рыхлый порошекъ; при накаливаніи теряетъ CO_2 и переходитъ въ MgO. Употребляется главнымъ образомъ въ медицинѣ.

Соли фосфорной кислоты не имѣютъ въ технике особеннаго значенія.

Силикаты магнія образуютъ различные минералы, которые идутъ въ большомъ количествѣ на различнаго рода издѣлія: ступки, подсвѣчники и т. п.

Группа земельныхъ металловъ.

Къ этой группѣ относятся металлы:
Алюминій (Al=27) и Хромъ (Cr=52),
а также нѣсколько рѣдкихъ металловъ.

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

Алюминій (Al=27).

Въ природѣ алюминій весьма распространенъ и большей частью встрѣчается въ минералахъ: полевой шпатъ, различнаго рода глины или же чистая окись его, преимущественно кристаллическая, образуя драгоцѣнные камни: сапфиръ, синяго цвѣта отъ присутствія солей кобальта, рубинъ, краснаго цвѣта, должно быть, отъ окиси хрома; корундъ-безцвѣтный; въ смѣси съ окисью желѣза и кремнеземомъ образуетъ наждакъ.

Металлический алюминий получается в настоящее время весьма разнообразными пріемами. Наиболее распространенный способъ есть способъ Девилля, который вполнѣ сходенъ со способомъ полученія магнія, т.е. металлическимъ натріемъ возстановляютъ Al изъ двойной соли хлористаго алюминія и NaCl. Причина примѣненія двойной соли такія же, какъ при магніи.

$$Al_2Cl_6.NaCl + 3Na_2 = 7NaCl + Al_2.$$

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

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

Алюминій представляетъ серебряно-бѣлый, блестящій, ковкій, тягучій и твердый металлъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ 2,7, такъ что принадлежитъ къ легкимъ металламъ. Около 700° плавится, но не улетучивается. Сплавъ алюминія съ мѣдью (отъ 11 до 12% Al), такъ на-

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

$$Al + 3\,NaHO = Al(NaO)_3 + 3H.$$

Окись алюминія, Al_2O_3, или глиноземъ есть единственное кислородное соединеніе Al. Ранѣе уже упоминалось, что Al_2O_3 находится въ природѣ въ чистомъ видѣ; искусственно окись алю-

миній получается прокаливаніемъ гидрата окиси; это есть бѣлый аморфный порошекъ, плавящійся въ безцвѣтную стекловидную массу только въ пламени грѣющаго газа. Если прокаливаніе произведено при очень большой температурѣ, то никакими кислотами Al_2O_3 растворить нельзя; Природный кристаллическій глиноземъ въ кислотахъ и щелочахъ нерастворимъ, аморфный же растворяется только при нагрѣваніи.

Гидратъ окиси алюминія, $Al_2(HO)_6$, въ природѣ находится въ нѣсколькихъ минералахъ, между которыми слѣдуетъ отличить баукситъ, имѣющій составъ $Al_2O(HO)_4$, представляющій изоморфную смѣсь съ окисью желѣза; онъ имѣетъ значеніе благодаря примѣняемости его для полученія металлическаго алюминія. $Al_2(HO)_6$ получается изъ солей алюминія осажденіемъ ихъ щелочами или амміакомъ, въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, легко растворимаго въ кислотахъ и въ KHO.

При прокаливаніи гидратъ теряетъ воду и превращается въ Al_2O_3; при сплавленіи съ кислымъ сѣрнокислымъ кали онъ переходитъ въ сѣрно-

кислый алюминий.

Особенное применение гидрат окиси алюминия имеет в красильном деле. Дело в том, что $Al_2(HO)_6$ обладает свойством давать прочные соединения с органическими телами, имеющими большой молекулярный вес. Из таких соединений особенно важны соединения его с красками, которые в данном случае носят название лаков. Процесс состоит в том, что на ткани делают оттиск раствором гидрата окиси алюминия в разведенной кислоте (например, в уксусной), затем проводят через раствор красок и проводят между нагретыми валами, отчего получаются нерастворимые соединения, сохраняющие цвет взятой краски, и отмыть такой рисунок нельзя.

Гидрат окиси алюминия легко растворяется в щелочах, образуя алюминаты.

Алюминатами вообще называются гидраты окиси алюминия, в которых весь водород замещен одноатомными элементами: K, Na и т. п., отчего и различают алюминат калия,

алюминатъ натрія и т. д.

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

$$Al_2Cl_6 . 4H_2O = Al_2O_3 + 6HCl + H_2O.$$

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

постоянствомъ, чѣмъ Al_2Cl_6.

Бромистый алюминій, Al_2Br_6, и Іодистый алюминій, Al_2I_6, въ полномъ сходствѣ съ хлористымъ алюминіемъ и значенія особеннаго не имѣютъ.

Фтористый алюминій, Al_2F_6, встрѣчается въ природѣ въ минералѣ криолитѣ. Получается при раствореніи глинозема въ плавиковой кислотѣ. Испаряя насыщенный растворъ, прокаливая, получаютъ безводный Al_2F_6, кристаллизующійся въ безцвѣтныхъ ромбоэдрахъ. Изъ особенностей въ свойствахъ Al_2F_6 обладаетъ нерастворимостью, чѣмъ и отличается отъ другихъ галлоидныхъ соединеній Al.

Сѣрнокислый алюминій, $Al_2(SO_4)_3$, получается при раствореніи гидрата окиси алюминія въ сѣрной кислотѣ; на практикѣ его получаютъ нагрѣваніемъ глины съ сѣрной кислотой, при чемъ находящійся въ глинѣ кремнеземъ выдѣляется въ осадокъ, а $Al_2(SO_4)_3$ остается въ растворѣ, откуда его получаютъ испареніемъ раствора и выщелачиваніемъ:

$$Al_2(HO)_6 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Въ водѣ сѣрнокислый алюминій хорошо растворяется и изъ раствора выдѣляется въ видѣ перламутровыхъ гибкихъ кристалловъ, съ $18H_2O$. При прокаливаніи кристаллическая вода выдѣляется и остается безводная соль въ видѣ пористой массы. Съ амміакомъ $Al_2(SO_4)_3$ даетъ также основную соль, какъ и углемагніевая соль, хотя эта соль мало прочна и уже при кипяченіи раствора распадается.

Сѣрнокислый алюминій даетъ съ K_2SO_4 двойную соль, состава $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$, которая называется квасцами. Квасцы получаются обработкой квасцоваго камня, представляющагося основную соль алюминія, соединенную съ K_2SO_4; иногда этотъ минералъ образуетъ громадныя залежи. На чанце квасцы приготовляютъ обработкой глины сѣрной кислотой. Квасцы въ водѣ легко растворяются (при $0°$ — 3 части, при $100°$ — 855 частей) и изъ раствора выдѣляются въ видѣ прозрачныхъ октаэдровъ, не измѣняющихся на воздухѣ. При на-

грѣваніи квасцы плавятся въ кристаллизаціонной водѣ, отдаютъ всю воду и превращаются въ бѣлую, объемистую, трудно растворимую массу — жженые квасцы. При кристаллизаціи замѣчательно, что въ полныхъ октаэдрахъ квасцы выдѣляются лишь тогда, если растворъ содержитъ свободную сѣрную кислоту; если же растворъ щелочной, то квасцы получаются въ кубахъ; средніе же растворы даютъ комбинаціи вышеназванныхъ кристаллическихъ формъ. Существуетъ цѣлый рядъ квасцовъ, въ которыхъ калій замѣщается аналогичными ему металлами, какъ-то: натріемъ, литіемъ, аммоніемъ и т. п.; сѣру можно замѣстить ея аналогами: селеномъ, теллуромъ, а алюминій можно замѣстить хромомъ, желѣзомъ и т. п.; при чемъ форма кристалловъ не измѣняется, почему квасцы и представляютъ хорошій примѣръ полнаго изоморфизма. Квасцы имѣютъ большое примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ, гдѣ они идутъ на полученіе глинозема, о которомъ упоминалось раньше. Изъ всѣхъ квасцовъ

наибольшее распространение имѣютъ аммiак-
ные квасцы, благодаря ихъ дешевизнѣ; составъ
ихъ тождественъ составу калiйныхъ квасцовъ:
$Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2 SO_4 + 24 H_2O$.
Алюмiнiевы силикаты весьма распро-
странены въ природѣ, образуя много различныхъ
минераловъ: полевой шпатъ, слюдитъ, гранитъ,
слюды и т. д. Въ чистомъ видѣ онъ представ-
ляетъ глину, которая почти всегда бываетъ
окрашена окислами, преимущественно желѣза,
въ различные цвѣта; совершенно же чистый
кремнекислый алюмiнiй называется као-
линомъ или фарфоровой глиной, встрѣчающей-
ся сравнительно рѣдко залежами въ видѣ бѣ-
лаго, весьма тонкаго порошка. Если чистую
глину смѣшать съ водою такъ, чтобы полу-
лась тѣстообразная масса, и затѣмъ силь-
но прокалить, то получается твердое, пори-
стое, огнеупорное тѣло, способное противосто-
ять дѣйствiю многихъ реагентовъ; въ виду
такихъ качествъ и основано употребленiе глины
для изготовленiя различныхъ издѣлiй.

Глину очищают отмучиванием, заставляя воду протекать надъ глиной, благодаря чему мелкія частицы уносятся. Затѣмъ воду отстаиваютъ и сливаютъ, а изъ осадка образуютъ тѣсто. Эту массу глины формуютъ, такъ какъ она весьма пластична, и затѣмъ обжигаютъ, при чемъ происходитъ значительное сжатіе объема; но обожженныя издѣлія являются однако настолько пористыми, что не могутъ удерживать жидкости. Для устраненія этихъ свойствъ, глину смѣшиваютъ съ мелкораздробленнымъ полевымъ шпатомъ и часто прибавляютъ мѣлу или кварцеваго песку, которые плавятся при обжиганіи, заполняютъ поры и образуютъ полупрозрачную массу. Съ той же цѣлью обожженыя пористыя сосуды покрываютъ глазурью изъ полевого шпата. Такимъ же процессомъ изготовляется и фарфоръ. Сосуды изъ него имѣютъ большое примѣненіе при химическихъ работахъ, такъ какъ глазурь имъ не разрушается кислотами

Изъ соединеній алюминія нужно еще упомя=

нуть очрезвычайно вѣрнымъ веществомъ въ краснильномъ дѣлѣ — объ ультрамаринѣ.

Ультрамаринъ или лазоревый камень 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. При прокаливаніи онъ становится матовымъ и пріобрѣтаетъ весьма яркій синій цвѣтъ, причина появленія котораго пока еще не выяснена, хотя полагаютъ, что она зависитъ отъ содержанія сѣрнистыхъ соединеній.

Ультрамаринъ употребляется, какъ яркая синяя краска, въ живописи и для печатанія тканей.

При дѣйствіи на него кислотъ онъ обезцвѣчивается, выдѣляя H_2S. Въ настоящее время ультрамаринъ добываютъ заводскимъ путемъ, накаливая безъ доступа воздуха смѣсь изъ глины, соды, угля и сѣры.

Теперь перейдемъ къ аналогичному съ алюминіемъ по соединеніямъ своему элементу — хрому.

Хромъ (Cr = 53)

Соединенія этого металла мало распространены и не встрѣчаются въ природѣ въ большихъ количествахъ; главнѣйшая его руда – это хромистый желѣзнякъ Cr_2O_3FeO – кристаллизуется октаэдрами съ слабымъ металлическимъ блескомъ сѣро-чернаго цвѣта; кромѣ этой руды въ природѣ встрѣчается еще хромовокислый свинецъ.

Всѣ соединенія Cr получаютъ изъ хромистаго желѣзняка, хотя обработка его не легка: измельченную руду смѣшиваютъ съ известью и содой, и затѣмъ прокаливаютъ эту тѣсную смѣсь въ отражательныхъ печахъ; тогда происходитъ реакція, результатомъ которой получается $CaCrO_4$, откуда затѣмъ послѣ соотвѣтствующей обработки получаютъ K_2CrO_4. Почти всѣ соединенія хрома окрашены въ яркіе цвѣта и многія изъ нихъ употребляются въ краскомъ дѣлѣ, причемъ эти краски носятъ названіе кроновъ.

Металлическій хромъ можно получить восста-

новленіемъ окиси хрома углемъ, но, такъ какъ хромъ тугоплавокъ, то поэтому возстановля-ютъ хромовый хромъ металлическимъ натріемъ, прибавляя нѣсколько цинка, въ которомъ раство-ряется металлическій хромъ; затѣмъ цинкъ уда-ляютъ азотной кислотой, и получаютъ метал-лическій хромъ въ видѣ сѣраго кристаллическаго порошка. Хромъ принадлежитъ къ числу наибо-лѣе тугоплавкихъ веществъ и не плавится да-же при температурѣ плавленія платины. Удѣльный вѣсъ его = 6,8. Сѣрная и соляная кисло-ты растворяютъ его съ выдѣленіемъ водорода, а азотная кислота на него не дѣйствуетъ; на воздухѣ не измѣняется, при накаливаніи же сго-раетъ яркимъ свѣтомъ, образуя окись; воду раз-лагаетъ лишь при накаливаніи.

Съ кислородомъ хромъ даетъ нѣсколько соеди-неній: CrO – закись хрома; Cr_2O_3 – окись хро-ма; CrO_3 – ангидридъ хромовой кислоты и Cr_2O_7 – перекись хрома. (Послѣднее соедине-ніе мало изслѣдовано)

Всѣ вообще соединенія хрома, типа закиси,

мало прочны и легко переходят в солеоки-
си. Закись хрома имеет только одну соль-
$CrCl_2$, которую мы разсмотрим далее. Что
же касается хромового ангидрида, то он
не дает солей с кислотами, а реагиру-
ет с основаниями, образуя соли, которыя
являются, как-бы, соответствующими
двуосновной кислоты, H_2CrO_4, хотя такой
кислоты в свободном состоянии не су-
ществует.

Хлористый хром, $CrCl_2$, получается при
нагревании хлорнаго хрома, Cr_2Cl_6 в струе
водорода, отчего выделяется хлороводород и
хлористый хром. Это есть белое кристалли-
ческое тело, легко растворимое в воде с го-
лубым цветом, при чем жидкость нагре-
вается; раствор этот чрезвычайно легко
поглощает кислород воздуха и перехо-
дит тогда в соединение окиси хрома.

Закись хрома получается из $CrCl_2$ дей-
ствием на него едких щелочей.

Окись хрома, Cr_2O_3, получается при пра-

каливанiи гидрата (см. ниже)

Гидратъ окиси хрома, $Cr_2(HO)_6$, осаждается изъ растворовъ солей окиси хрома дѣйствiемъ щелочей въ видѣ объемистаго сѣро-голубого осадка, который растворяется въ избытокъ щелочи съ зеленымъ цвѣтомъ; при кипяченiи щелочного раствора снова выдѣляется гидратъ.

Если изъ нормальнаго гидрата $Cr_2(HO)_6$ удалить одну часть воды, то получается низшая степень окисленiя $Cr_2O(HO)_4$, которая употребляется какъ зеленая краска, подъ названiемъ „гинетовой зелени". Свѣже-осажденный гидратъ окиси хрома хорошо растворимъ въ кислотахъ; при значительномъ накаливанiи $Cr_2(HO)_6$ теряетъ всю воду, переходитъ въ безводную окись, которая уже не растворяется въ кислотахъ; въ избыткѣ щелочей онъ растворяется съ зеленымъ цвѣтомъ, тогда какъ въ аммiакѣ съ прiятнымъ розовымъ цвѣтомъ.

Окись хрома, какъ было упомянуто раньше, полу-

чается изъ гидрата, $Cr_2(HO)_6$; но его можно получить еще при накаливании CrO_3:

$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3.$$

Прокаленная Cr_2O_3 почти не растворима въ кислотахъ. Благодаря ея способности окрашивать кремневые сплавы въ изумрудный цвѣтъ, имѣетъ большое примѣненіе въ стекляномъ производствѣ.

Хлорный хромъ, Cr_2Cl_6, получается подобно хлорному алюминію, накаливаніемъ окиси хрома съ углемъ въ струѣ хлора, при чемъ возгоняется и получается въ видѣ фіолетовыхъ блестящихъ пластинокъ, трудно растворимыхъ въ водѣ и переходящихъ въ растворѣ въ зеленый цвѣтъ, откуда кристаллизуется въ зеленыхъ иглахъ, съ 6 частицами воды. Безводнаго же хлорнаго хрома, исходя изъ этой операціи, получить нельзя, такъ какъ $CrCl_3 + 6H_2O$ разлагается на хлороводородъ и окись хрома.

Сѣрно-хромовая соль, $Cr_2(SO_4)_3$, получается раствореніемъ окиси хрома въ сѣрной

кислоты. Раствор, сначала зеленый, вскоре принимает фіолетовый цвет. Из такого раствора можно получить $Cr_2(SO_4)_3$ в виде небольшихъ октаэдров синевато-фіолетового цвета. Если все фіолетовый раствор нагревать, то онъ переходитъ въ зеленый; а при испареніи его не выдѣляются кристаллы, а получается зеленая аморфная масса. Такая перемѣна цвѣтовъ объясняется распаденіемъ средней соли на свободную кислоту и основную соль. Съ сѣрнокислыми солями щелочей $Cr_2(SO_4)_3$ образуетъ двойныя соли — хромовые квасцы, которые вполнѣ изоморфны съ алюминіевыми квасцами.

Высшія степени окисловъ хрома носятъ характеръ кислотъ.

Хромовый ангидридъ, CrO_3, получается при дѣйствіи сѣрной кислоты на двухромокаліевую соль, $K_2Cr_2O_7$. Хотя CrO_3 есть кислотный ангидридъ, однако соотвѣтствующей ему кислоты неизвѣстно; но соли этой кислоты получены и употребляются на практикѣ

составъ солей хромовой кислоты, напр. соль калія вы-
разсчетая такъ: K_2CrO_4. Исходнымъ матеріаломъ
полученія солей хромовой кислоты служитъ хромо-
вый желѣзнякъ $FeO.Cr_2O_3$; который при накалива-
ніи со щелочами весьма легко поглощаетъ кисло-
родъ, при чемъ окись хрома переходитъ въ CrO_3, а
этотъ послѣдній соединяется со щелочами и даетъ
легко растворимую щелочную соль. При такой опе-
раціи вся масса окрашивается въ желтый цвѣтъ
и получается средняя соль, состава K_2CrO_4. Если
на такой растворъ соли подѣйствовать сѣр-
ной кислотой, то получается двухромокаліевая
соль, $K_2Cr_2O_7$; изъ этихъ-то солей и получают-
ся всѣ остальныя соли хрома. При ходѣ этой
реакціи выдѣляющійся CrO_3 при остываніи раство-
ра кристаллизуется въ видѣ игольчатыхъ кри-
сталловъ; фильтровать растворъ CrO_3 нельзя,
такъ какъ онъ дѣйствуетъ на клѣтчатку,
при чемъ самъ разлагается сперва на перекись,
а потомъ переходитъ въ окись; на этомъ основа-
ніи смѣсь сѣрной кислоты съ двухромокислымъ
каліемъ употребляется какъ окислительное

средство; иногда же (въ лабораторіяхъ) употребляютъ смѣсь сѣрной кислоты съ CrO_3, благодаря чему увеличивается окислительное свойство. Кромѣ хромоваго ангидрида CrO_3 существуетъ еще одна степень окисленія Cr_2O_7.-

Хромовокислый калій, K_2CrO_4, образуетъ ромбическіе кристаллы. Идетъ на полученіе хромпика.

Двухромокислый калій, $K_2Cr_2O_7$, или хромпикъ получается изъ K_2CrO_4 съ сѣрной кислотой. Послѣ выпариванія растворы кристаллизуется въ крупныхъ красныхъ безводныхъ призмахъ трехклиномѣрной системы, весьма постоянныхъ на воздухѣ. На $K_2Cr_2O_7$ можно смотрѣть, какъ на соль пирохромовой кислоты, соотвѣтствующей по составу пиросѣрной кислотѣ, $H_2S_2O_7$.

Хромовокислый свинецъ, $PbCrO_4$, находится въ природѣ въ видѣ красной свинцовой руды. Онъ входитъ въ составъ красокъ, называемыхъ кронами, причемъ такая краска отличается большой кроющей способностью. Соль эта

при накаливании разлагается с выделением кислорода, почему и $PbCrO_4$ применяется для сожигания органических веществ. Ввиду того, что при нагревании этой соли можно произвольно регулировать выделяющийся кислород, эта соль является незаменимой в органическом анализе.

Хром дает с хлором и кислородом соединение, аналогичное известному уже хлористому сульфурилу, SO_2Cl_2; это соединение называется хлористым хромилом.

Хлористый хромил, CrO_2Cl_2 называется хлорангидридом хромовой кислоты; получается при действии соляной кислоты на хромовый ангидрид:

$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Это есть кровяно-красная, подвижная жидкость. Водой CrO_2Cl_2 разлагается, так что вышеописанная реакция является и обратной.

К хрому следует отнести также следующие металлы: вольфрам, молибден и уран, но они очень редки.

Тяжелые или рудные металлы.

До сихъ поръ мы разсматривали металлы, удѣльный вѣсъ которыхъ (исключая хрома) не превышаетъ шести и такіе металлы мы назвали легкими. Теперь же перейдемъ къ группѣ металловъ, удѣльные вѣса которыхъ больше шести; такіе металлы встрѣчаются въ природѣ въ видѣ различныхъ рудъ, имѣющихъ постоянный составъ и представляющихъ собою или окиси, напримѣръ: желѣзо, марганецъ и т. п., или сѣрнистыя соединенія – свинецъ, мѣдь, желѣзо и т. п., или же, наконецъ, соли (хотя это очень рѣдко), въ родѣ гальмея, состоящаго изъ смѣси углекислаго и кремнекислаго цинка. Разсмотрѣніе такихъ металловъ начнемъ съ группы желѣза.

Желѣзная группа.

Къ этой группѣ относятся слѣдующіе металлы: Желѣзо ($Fe=56$), Марганецъ ($Mn=55$), Кобальтъ ($Co=59$) и Никкель ($Ni=59$). Разницы въ атомныхъ вѣсахъ кобальта и никкеля равняются нѣсколькимъ десятымъ.

Эта группа характеризуется следующим: для всех членов ея известны две степени окисления: закисная типа RO, и окисная типа R_2O_3. Что касается прочности существующих соединений, то для элементов с меньшим весом (сюда относятся железо и марганец) наиболее прочными являются окисные соединения, тогда как для элементов с большим атомным весом (кобальт и никкель) наибольшей прочностью отличаются закисные соединения, в которых они обыкновенно и встречаются.

Все эти элементы (Fe, Mn, Co, Ni) обладают резко выраженными магнитными свойствами, так что или обладают не только металлы в свободном состоянии, но и соединения их.

Для некоторых из этих металлов известна еще третья степень окисления, типа RO_3, напр. для железа - FeO_3, которая называется железной кислотой; - как частность, можно привести высшую степень марганца, состава Mn_2O_7, называемую марганцовым ангидридом.

Железо (Fe = 56)

Железо в металлическом состоянии находится только в метеорических камнях. В природе очень распространено, при чем самой обычной рудой является FeS_2 - железный колчедан, который однако не годится для выделки железа, потому что не существует еще дешевого способа для удаления серы, а примесь фосфора и серы придает металлу хрупкость; затем болотная руда также не годится для приготовления железа, так как она повидимому органического происхождения и вследствие этого опять таки содержит серу и фосфор. Из обрабатываемых руд надо отличить: магнитный железняк, Fe_3O_4, встречающийся большими массами (гора Благодать на Урале сплошь состоит из магнитного железняка), красный железняк Fe_2O_3, бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, и глинистый сидерит $FeCO_3$. Эти руды уже дают железо хорошего качества.

Обыкновенный способ добывания металлов из руд сводится на возстановлении окисей углем, так

что если руда не представляетъ уже готоваго окисла, то её стараются перевести обжиганіемъ или инымъ способомъ въ одинъ изъ окисловъ.

Переработка кислородныхъ рудъ желѣза въ металлическое желѣзо по существу весьма проста, потому что окислы желѣза при сильномъ накаливаніи съ углемъ, водородомъ, окисью углерода, взятыми въ избыткѣ, легко возстановляются. Но дѣло усложняется тѣмъ, что желѣзо въ жару, развиваемомъ при горѣніи угля, не плавится, а поэтому и не могло бы отдѣлиться отъ механическихъ примѣсей, которыя находятся вмѣстѣ съ желѣзной рудой. Такъ что было бы трудно получать большія массы желѣза дешевымъ способомъ. Это устраняется слѣдующимъ, весьма важнымъ для практики, свойствомъ желѣза, которое состоитъ въ слѣдующемъ: желѣзо способно при высокой температурѣ соединяться съ небольшимъ количествомъ (отъ 2 до 5%) углерода и тогда даетъ чугунъ, способный уже легко плавиться при температурѣ горѣнія углерода въ воздухѣ; поэтому при-

но изъ рудъ металлическаго железа не получается, а образуется оно только черезъ дальнѣйшую обработку чугуна; слѣдовательно чугунъ есть первый продуктъ, извлекаемый изъ рудъ. Сплавленная масса располагается въ печи подъ шлаками, которые есть ничто иное какъ примѣси железа, сплавленныя въ усадку печи, и которыя легко могутъ быть удаляемы.

Съ углемъ железо даетъ два соединенія, которыя собственно не представляютъ настоящихъ химическихъ соединеній, такъ какъ железо съ углемъ въ этихъ соединеніяхъ не образуютъ какой-нибудь опредѣленной пропорціи, а, наоборотъ, количество угля въ железѣ сильно колеблется отъ 2 до 5%; такъ что эти соединенія скорѣй напоминаютъ растворъ, и именно, растворъ угля въ железѣ; это легко доказывается различными модификаціями, претерпѣваемыми углеродомъ въ обоихъ соединеніяхъ. Эти соединенія железа съ углемъ носятъ названіе стали и чугуна, смотря по количеству содержанія угля

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

Переработка чугуна на сталь и желѣзо производится различными способами, изъ которыхъ типичными являются два: 1, Бессемерованіе и 2, Пудлингованіе, при чемъ оба сводятся къ обезуглероживанію чугуна. Выработка стали и желѣза составляетъ важнѣйшую отрасль металлургіи, и подробностей этой выработки мы здѣсь касаться не будемъ, а разберемъ только химическую сторону этихъ процессовъ. Бессемерованіе состоитъ въ томъ, что въ расплавленный до вполнѣ жидкаго состоянія чугунъ вдувается воздухъ, который и сжигаетъ находящійся въ чугунѣ углеродъ въ углекислоту. Второй способъ т.е. пудлингованіе въ существенномъ немногимъ отличается отъ бессемерованія: чугунъ помѣщается прямо на подъ отражательной печки и нагрѣвается до состоянія полужидкой массы, которую отъ времени до времени переворачиваютъ.

Тогда верхний слой чугуна окисляется отъ соприкосновенія съ вдуваемымъ воздухомъ. Затѣмъ эту массу складываютъ пополамъ такъ, чтобы при этомъ окисленная поверхность очутилась внутри массы; при такомъ положеніи кислородъ, соединенный съ желѣзомъ, вступаетъ въ реакцію съ углеродомъ, образуется CO_2 и металлическое желѣзо. Слѣдовательно, повтореніемъ такого рода операцій можно достигнуть нужнаго обезуглероживанія. Такъ какъ сталь и желѣзо плавятся при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ чугунъ, то, помѣрѣ потери углерода, масса загустѣваетъ и по степени образующейся густоты судятъ о ходѣ процесса. Итакъ, химическая сторона обезуглероживанія чугуна состоитъ лишь въ переведеніи углерода въ углекислоту, при чемъ необходимо чугунъ переворачивать, иначе, хотя бы и сгорѣлъ весь углеродъ, желѣзо превратилось бы въ окись. Роль же переворачиванія была выяснена раньше. Въ бессемеровскомъ же способѣ, употребляемомъ только для выдѣлки стали, вдуваемый воздухъ производитъ окисленіе какъ углерода, такъ и желѣза.

На перемѣшиваніе массы, происходящее отъ движенія вдуваемаго воздуха, заставляетъ образовавшуюся окись желѣза реагировать съ углеродомъ чугуна. Слѣдовательно, химическая основа обоихъ процессовъ совершенно одинакова.

Медленно охлажденный чугунъ обладаетъ мягкостью, сѣрымъ цвѣтомъ, неполной растворимостью въ кислотахъ; при дѣйствіи этихъ послѣднихъ онъ оставляетъ осадокъ графита и выдѣляетъ водородъ; такой чугунъ называется сѣрымъ или мягкимъ.

Это есть обыкновенная форма, въ которой употребляется чугунъ для отливки разнообразныхъ предметовъ, потому что въ этомъ состояніи чугунъ не столь хрупокъ, какъ въ видѣ бѣлаго чугуна, не оставляющаго послѣ растворенія въ кислотахъ частицъ графита, а выдѣляющаго содержащійся въ немъ углеродъ въ видѣ углеродистыхъ водородовъ.

Точно такое относится къ кислотамъ и сталь: при чемъ быстро-охлажденная (закаленная) выдѣляетъ водородъ и графитъ, а медленно охлажденная (мягкая) - углеводороды.

При нѣсколько разъ повторяющемся закаливании и отпускании сталь теряетъ свойство закаливаться.

Химически чистое желѣзо получается пропусканіемъ водорода надъ нагрѣтой окисью желѣза въ видѣ чернаго порошка, загорающагося на воздухѣ; такое состояніе желѣза объясняется тѣмъ, что при возстановленіи желѣзо получается въ раздробленномъ состояніи, близкомъ къ молекулярному, вслѣдствіе чего является такая нестойкость этого желѣза, которое въ данномъ случаѣ называется пирофорическимъ; плавится оно въ пламени гремучаго газа и по остываніи представляетъ собою серебряно-бѣлый, мягкій, тягучій и ковкій металлъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 7,84. Раскаленное въ полосы желѣзо представляетъ волокнистый изломъ; при продолжительности сотрясеній тягучее, волокнистое желѣзо превращается въ хрупкое и кристаллическое; при высокой температурѣ размягчается и способно свариваться. Желѣзо сильно притягивается магнитомъ, но при накаливаніи теряетъ это свойство.

Во всѣхъ разбавленныхъ кислотахъ, даже въ уксусной,

железо вытесняет водород; исключение составля=
ет лишь азотная кислота; она не растворя=
ет железа и даже, напротив, побывав в ней,
железо теряет свойство растворяться в дру=
гих кислотах и получается, так называемое,
пассивное железо. Объясняется такое явление
образованием на поверхности тонкого слоя
окиси, не растворимой в кислотах.
Сухой воздух на железо не действует; во влажном
же оно покрывается слоем ржавчины, представ=
ляющей собою гидраты различных составов
и кроме них, еще отчасти аммиак, причины
содержания которого пока не известны.
В воде, не содержащей воздуха, железо также
не изменяется, но в воде, содержащей углекис=
лоту, ржавеет. Хорошо отполированное
железо может долгое противостоять окисле=
нию во влажном воздухе, но коль скоро появит=
ся ржавчина, то она распространяется не
только по поверхности, но проникает посте=
пенно и во внутрь массы.
С кислородом железо дает две степени окисле=

ния: закись, FeO, и окись, Fe_2O_3, дающія соотвѣтствующія соединенія; окислы Fe_3O_4 и FeO_3 мало изслѣдованы. Здѣсь мы будемъ имѣть всѣ соединенія желѣза въ отношеніи ихъ степени окисленія, и сначала разсмотримъ закисныя, а затѣмъ перейдемъ къ окиснымъ.

Закисныя соединенія.

Закись желѣза, FeO, получается при нагрѣваніи гидрата закиси въ видѣ чернаго порошка; въ чистомъ видѣ она мало извѣстна, такъ какъ усадно поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ высшую степень окисленія.

Гидратъ закиси желѣза, $Fe(OH)_2$, получается въ видѣ бѣлаго осадка, если къ раствору совершенно чистой закисной соли прилить чистой щелочи. Онъ очень не проченъ и быстро окисляется, при чемъ измѣняетъ цвѣтъ, переходя сперва въ темно-зеленый, а затѣмъ въ бурый гидратъ окиси. Въ водѣ мало растворимъ; растворъ обладаетъ щелочной реакціей и имѣетъ возстановляющія свойства.

Сѣрнокислая закись желѣза, $FeSO_4$, или же-

мѣдный купоросъ получается раствореніемъ желѣза въ сѣрной кислотой, но на практикѣ для этой цѣли берутъ обыкновенно желѣзные отбросы, главная масса которыхъ составляетъ ржавчину. При дѣйствіи сѣрной кислоты выдѣляется водородъ, который возстановляетъ окисныя соединенія желѣза въ закисныя, которыя съ сѣрной кислотой даютъ $FeSO_4$.

Другимъ источникомъ полученія $FeSO_4$ служитъ желѣзный колчеданъ FeS_2, который предварительно обжигаютъ на воздухѣ, при чемъ одинъ атомъ сѣры улетучивается, соединяясь съ кислородомъ въ SO_2. Оставленный на воздухѣ FeS поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ $FeSO_4$, который и выщелачивается.

Желѣзный купоросъ представляетъ, какъ и всѣ соли закиси желѣза, кристаллы блѣдно-зеленоватаго цвѣта. Легко растворяется въ водѣ съ слабымъ окрашиваніемъ. Кристаллизуется въ одноклиномѣрныхъ призмахъ съ 7 частицами H_2O. Изъ семи частицъ $FeSO_4$ шесть выдѣляетъ легко при нагрѣваніи, а послѣднюю частицу выдѣляетъ лишь при очень высокой температурѣ

когда уже начинается разложеніе уселъзнаго купороса, при чемъ выдъляется SO_2, которая идетъ на полученіе нордгаузенекой кислоты, а кислородное соединеніе уселъза употребляется какъ краска. Желъзный купоросъ употребляется въ красильномъ дълъ и какъ дезинфекціонное средство, исключительно для выгребныхъ ямъ. Послъднее его примъненіе объясняется тъмъ, что онъ связываетъ выдъляющіеся газы, преимущественно NH_3 и H_2S, съ которыми даетъ отвердъвающія соединенія. Съ другой стороны онъ дъйствуетъ уничтожающимъ образомъ на міазмы, такъ какъ осаждающаяся отъ амміака закись уселъза, вслъдствіе своей непрочности, отнимаетъ кислородъ отъ окружающей среды и этимъ убиваетъ міазмы.

Желъзный купоросъ съ сърнокислыми солями щелочныхъ металловъ способенъ давать двойныя соли, изъ которыхъ замъчательна его двойная соль съ $(NH_4)_2SO_4$, состава $FeSO_4+(NH_4)_2SO_4+6H_2O$, отличающаяся большой прочностью на воздухъ.

Хлористое железо, $FeCl_2$, получается при действіи сухого хлороводорода на нагрѣтыя желѣзныя опилки въ видѣ бѣлой массы, которая при нагрѣваніи плавится и наконецъ возгоняется. Кристаллизуется въ зеленыхъ призмахъ съ $4H_2O$, причемъ на воздухѣ расплывается; при высушиваніи же разлагается на HCl и закись желѣза, которая легко переходитъ въ окись

Сѣрнистое железо, FeS, получается нагрѣваніемъ желѣза съ сѣрой, въ видѣ чернаго твердаго и хрупкаго тѣла; получается также осажденіемъ сѣроводородомъ изъ закисныхъ соединеній желѣза въ присутствіи щелочи. Употребляется въ лабораторіяхъ для добыванія сѣроводорода.

Углекислое железо, $FeCO_3$, въ природѣ образуетъ важную руду, - желѣзный шпатъ, а также и минералъ сидеритъ. Растворяется въ водѣ, содержащей углекислоту, и въ такомъ растворѣ она находится во многихъ минеральныхъ водахъ, хотя эти послѣднія разлагаютъ

$FeCO_3$, съ образованіемъ гидрата окиси.

Вообще всѣ закисныя соединенія непрочны и легко переходятъ на воздухѣ въ соединенія окиси, а эти послѣднія подъ вліяніемъ сѣроводорода могутъ быть опять возстановлены въ закисныя.

Окисныя соединенія

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

Гидратъ окиси желѣза, $Fe_2(HO)_6$, получается въ видѣ объемистаго желто-бураго осадка при осажденіи солей окиси желѣза щелочами

При кипячении осадокъ уплотняется, теряетъ
часть воды и превращается въ гидратъ со-
става $Fe_2O(HO)_4$, который уже труднѣе раство-
ряется въ кислотахъ, чѣмъ $Fe_2(HO)_6$.
При высушиваніи и прокаливаніи $Fe_2(HO)_6$ сна-
чала легко выдѣляетъ воду, затѣмъ въ нѣкото-
рый моментъ загорается т.е. теряетъ нѣкото-
рое количество тепла и получающаяся окись
становится нерастворимой въ кислотахъ. По-
добными модификаціями гидратовъ окиси
объясняется вышеупомянутая пассивность
уксуса. При кипяченіи средней уксуснокислой
соли уксуса происходитъ распаденіе ея на
гидратъ окиси, нерастворимый въ уксусной кисло-
тѣ, и свободную уксусную кислоту; этимъ свой-
ствомъ пользуются въ качественномъ анализѣ.
Болотная руда представляетъ составъ $Fe_2O(HO)_6$.
Закись-окись уксуса, Fe_3O_4, находится въ
природѣ, образуя магнитный уксусякъ. По-
лучается при пропусканіи водяныхъ паровъ че-
резъ каленое уксусо, отчего ее можно разсма-
тривать какъ соединеніе FeO съ Fe_2O_3.

Хлорное железо, Fe_2Cl_6, получается при нагревании железа в сухом хлоре. В безводном состоянии образует буро-красныя блестящія кристаллическія пластинки, расплывающіяся на воздухе. Легко растворяется в воде и спирте с краснова-то-бурым цветом. Так как оно свертываетъ бѣлокъ, то в медицине употребляется как кровеостанавливающая жидкость.

Сѣрнокислое железо, $Fe_2(SO_4)_3$, получается при растворении окиси железа в сѣрной кислотѣ; при испарении раствора получается бѣлая аморфная масса, трудно растворимая в водѣ. Сѣрнокислыми солями щелочных металловъ $Fe_2(SO_4)_3$ даетъ железные квасцы, представляющіе изъ себя безцвѣтные кристалла состава $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$.

Соли окиси железа большей частью бываютъ окрашены в желтый цветъ, соли закиси — в зеленый или все безцвѣтны.

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

чная окись, соответственно составу ея выражается формулой FeO_3; но она настолько непостоянна, что ни в свободномъ состояніи, ни въ видѣ гидратовъ не получается, и каждый разъ, когда являются условія двойного разложенія, при которыхъ этотъ окисель долженъ выдѣлиться въ свободномъ состояніи, онъ разлагается на кислородъ и окись желѣза. Извѣстенъ онъ видѣ солей, типа R_2FeO_4 (R-здѣсь металлъ), такъ, напримѣръ, извѣстенъ желѣзнокислый калій K_2FeO_4, а потому гидратъ, отвѣчающій этой соли, долженъ имѣть составъ H_2FeO_4 и его называютъ желѣзной кислотой.

Желѣзо образуетъ съ группой синерода или ціана, CN, характерныя и важныя въ химической практикѣ соединенія, а потому мы будемъ разсматривать ихъ отдѣльно отъ солей окиси и закиси.

Синеродистыя соединенія желѣза.

Если какую-нибудь соль закиси желѣза осаж-

дать ціанистымъ каліемъ, то сначала полу-
чается бѣлый, быстро синѣющій осадокъ
ціанистаго усемѣза, $FeCy_2$, который раство-
ряется въ избыткѣ KCN, давая двойную
соль состава $FeCy_2 . 4KCy$, носящую назва-
ніе усемистой кровяной соли (названіе „кро-
вяной" соли она получила вслѣдствіе
приготовленія ея изъ отбросовъ крови,
собираемыхъ на бойняхъ.) На практикѣ эта
соль приготовляется изъ органическихъ азо-
тистыхъ остатковъ, измѣленнаго усемѣза и
щелочи. Для этой цѣли органическіе остат-
ки, какъ-то: обрѣзки кожи, рогова, копыта, крови
и т. п. смѣшиваютъ съ поташемъ и измѣль-
ченнымъ усемѣзомъ и подвергаютъ накаливанію
въ усемѣзныхъ сосудахъ. Тогда органическія
вещества разлагаются, при чемъ азотъ съ
углеродомъ, въ присутствіи поташа, слага-
ются въ синеродную группу CN и образуютъ
KCy; сѣра же, содержащаяся въ бѣлковыхъ
веществахъ, реагируетъ съ усемѣзомъ, образуя
FeS; сплавленную массу оставляютъ стоять

нѣкоторое время, въ продолженіи котораго про-
исходитъ реакція: сѣрнистое уелъзо и уіани-
стый калій вступаютъ въ двойной обмѣнъ
съ образованіемъ синеродистаго уелъза и сѣр-
нистаго калія, что видно изъ уравненія:

$$FeS + 2KCy = FeCy_2 + K_2S.$$

Получающееся $FeCy_2$ съ избыткомъ KCy соедини-
ется въ уелтую соль, которую и вымачива-
ютъ водой; изъ раствора она кристаллизу-
ется въ плоскихъ кристаллахъ съ $3H_2O$. она
не подходитъ подъ типъ обыкновенныхъ двой-
ныхъ солей, такъ какъ въ ней совершенно исчезаютъ
характерныя свойства составляющихъ ее солей;
въ ней уже нельзя открыть уелъза обыкновен-
ными реактивами на закисное уелъзо; точно
такъ же становится неразличимъ и KCy и ядо-
витыя свойства его пропадаютъ; основываясь
на всемъ этомъ, формулу этой соли обыкновенно
изображаютъ такимъ образомъ: K_4FeCy_6. Ки-
которые принимаютъ эту соль, какъ происходя-
щую отъ уелъзисто-синеродисто-водород-
ной кислоты, съ составомъ H_4FeCy_6, гдѣ $FeCy_6$

является радикалом, а водород может быть замещен многими другими металлами; желтая соль дает осадки различных цветов, почти со всеми тяжелыми металлами; с солями окиси железа она дает осадок синего цвета, называемый „берлинскою лазурью", при чем весь калий меняет место с железом и реакция выражается уравнением:

$$3K_4FeCy_6 + 2Fe_2Cl_6 = (Fe_4)_2Fe_3Cy_{18} + 12KCl.$$

Берлинская лазурь, состава $(Fe_4)Fe_3Cy_{18}$ в воде и минеральных кислотах не растворима, но в растворе щавелевой кислоты растворяется и дает синия чернила. При нагревании замещение калия железом получается берлинская лазурь, уже растворимая в воде. Если на желтую кровяную соль действовать газообразным хлором, то получается красная кровяная соль или соль Гмелина:

$$2K_4FeCy_6 + Cl_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + KCl.$$

Смысл этой реакции тот, что соль закиси железа при действии хлора переходит в соль окиси, состав которой можно написать раз-

лично: $Fe_2Cy_6 \cdot 6KCy = K_6Fe_2Cy_{12}$ или же сокращают на два для удобства запоминания: K_3FeCy_6.
Соль эта хорошо растворима в воде с зелено-ватым цветом и кристаллизуется в красных кристаллах триклинической системы; кристаллы эти при прохождении световых лучей кажутся красными, а при отраженном свете — зелеными. K_3FeCy_6 реагирует с солями с закисью калия различными металлами. Если действовать на нее солями окиси железа, то осадка не получается; если же действовать солями закиси железа, то получается синий осадок турнбулевой сини:

$$2K_3FeCy_6 + 3FeCl_2 = Fe_3(FeCy_6)_2 + 6KCl.$$

Это последняя соль в воде и кислотах не растворяется, щелочами же разлагается.
Упомянем еще об особом роде легко кристаллизующихся солей, образуемых желтой солью при действии азотной кислоты; эти соли содержат элементы окиси железа и поэтому называются нитро-железисто-синеродистыми металлами или нитро-прусидами.

Чаще всѣхъ получаютъ соль натрія состава $Na_2 Fe Cy_5 NO$, кристаллизующуюся съ двумя частицами воды. По формулѣ она представляетъ красную кровяную соль, въ которой $NaCy$ замѣщенъ группой NO.

Марганецъ ($Mn = 55$)

Марганецъ довольно распространенъ въ природѣ и встрѣчается въ различныхъ минералахъ, входя также какъ примѣсь къ нѣкоторымъ горнымъ породамъ; чаще всего встрѣчаются его кислородныя соединенія; важнѣйшая въ практическомъ отношеніи его руда – пиролюзитъ – состава MnO_2; изъ нея въ техникѣ получаютъ высшія степени окисленія и его же пользуются при приготовленіи хлора и кислорода.

Металлическій марганецъ получается изъ окиси Mn_2O_3 прокаливаніемъ ея съ углемъ и представляетъ собою бѣлый металлъ со слабымъ розовымъ оттѣнкомъ, плавящійся при очень высокихъ температурахъ въ горнахъ съ продуваломъ. На воздухѣ онъ легче окисляется, чѣмъ желѣзо, водумедленно разлагаетъ при обыкновенной тем=

ратуръ и быстрое при нагрѣваніи, облада-
етъ магнитными свойствами, но только зна-
чительно слабѣе, чѣмъ желѣзо, легко раствори-
ется въ кислотахъ, образуя соли закиси; удѣльный
вѣсъ = 7,4. Въ послѣднее время марганецъ получилъ
обширное примѣненіе въ сплавахъ съ желѣзомъ
(ферромарганецъ) для приготовленія такъ называе-
маго зеркальнаго чугуна.

Съ кислородомъ марганецъ даетъ нѣсколько сте-
пеней окисленія: MnO – закись, Mn_2O_3 – окись,
Mn_3O_4 – магнитная окись или закись-окись,
MnO_2 – перекись и Mn_2O_7 – ангидридъ мар-
ганцовой кислоты. Изъ этихъ окисловъ первые
три представляютъ слабыя основанія, четвертый
отличается безразличностью, скорѣй даже слабо-
кислотными свойствами, а два послѣдніе носятъ
уже кислотный характеръ. Относительно проч-
ности соединеній этихъ окисловъ можно сказать,
что она мѣняется съ перемѣной условій, такъ
что разнымъ условіямъ соотвѣтствуютъ свои
прочныя соединенія, которыя переходятъ при
перемѣнѣ условій въ новыя соединенія. Итакъ

разберемъ эти соотношенія:

1) въ присутствіи водныхъ кислотъ и при нагрѣваніи болѣе прочнымъ является закись MnO и соотвѣтствующія соли.

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

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

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

Закисныя соединенія.

Закись марганца MnO получается въ видѣ темно-зеленаго порошка при прокаливаніи въ закрытыхъ сосудахъ гидрата закиси или же безъ=становленіемъ въ струѣ водорода какого-нибудь окисла. На воздухѣ легко переходитъ въ бурую закись-окись.

Гидратъ закиси марганца, $Mn(HO)_2$ получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка при приливаніи щелочи къ соли закиси; онъ быстро бу=рѣютъ на воздухѣ, переходя въ высшую промежу=точную окись; представляетъ довольно сильное осно=ваніе; не растворяется въ избыткѣ прилитой ще=лочи, а съ кислотами даетъ соли розоваго цвѣта.

Изъ солей закиси мы разсмотримъ: хлористой марганецъ, углекислый, сѣрнистой и сѣрнокислый, которые отличаются своимъ постоянствомъ; они отличаются блѣдно-розовымъ цвѣтомъ.

Хлористый марганецъ, $MnCl_2$, получается какъ побочный продуктъ при добываніи хлора изъ пе=рекиси марганца и соляной кислоты; онъ изо=морфенъ съ хлористымъ магніемъ и кристаллиза=

зуется съ $4H_2O$ въ розовыхъ таблицахъ. Безводный хлористый марганецъ получается подобно хлористому магнію. Будучи главной составной частью марганцовыхъ остатковъ, онъ идетъ опять въ дѣло, т.е. регенерируется для полученія хлора. Операція регенераціи состоитъ въ полученіи $Mn(HO)_2$, который соединяется съ CaO. А это соединеніе съ соляной кислотой даетъ хлоръ.

Углекислый марганецъ $MnCO_3$ образуетъ въ природѣ марганцовый шпатъ; получается осажденіемъ углекислыми щелочами закисныхъ соединеній марганца въ видѣ бѣлаго осадка, который представляетъ углекислую соль.

Сѣрнокислая закись марганца, $MnSO_4$, получается какъ побочный продуктъ при полученіи кислорода изъ перекиси марганца дѣйствіемъ сѣрной кислоты; легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется изъ растворовъ при низкихъ температурахъ въ розовыхъ кристаллахъ съ $7H_2O$, изоморфныхъ съ желѣзнымъ купоросомъ; при обыкновенной температурѣ выкристаллизовывается съ $5H_2O$, и тогда уже изоморфна

съ мѣдными купоросомъ; а при болѣе высокихъ температурахъ кристаллизуется съ $4H_2O$. При нагрѣваніи кристаллизаціонная вода легко теряется, за исключеніемъ одной частицы.

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

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

Окисныя соединенія.

Окись марганца, Mn_2O_3, встрѣчается въ природѣ какъ безводная, подъ названіемъ браунита, и какъ водная, подъ названіемъ манганита, состава $Mn_2O_3+H_2O$; искусственно получается въ видѣ бураго порошка прокаливаніемъ какого-нибудь окисла марганца въ атмосфе-

ря кислорода; окись марганца представляетъ слабое основаніе, но даетъ соли, но непрочныя. Въ сѣрной кислотѣ Mn_2O_3 не растворяется; при сильномъ накаливаніи переходитъ въ закись-окись марганца Mn_3O_4.

Закись-окись марганца, Mn_3O_4, получается при окисленіи закиси марганца, а также при накаливаніи окиси:

$$3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + O.$$

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

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

На практикѣ для опредѣленія количества перекиси марганца, заключающагося въ рудѣ, поступаютъ такимъ образомъ: отвѣшанное количество руды обрабатываютъ соляной кислотой и выдѣляющійся при этомъ хлоръ пропускаютъ въ растворъ ѣдкаго кали, при чемъ происходитъ вытѣсненіе іода хлоромъ, который (іодъ) титрируютъ (особый пріемъ количественнаго анализа) сѣрновватистокислымъ натромъ, тѣмъ и опредѣляютъ количество выдѣлившагося іода, или, все равно, замѣстившаго его хлора въ ѣдкомъ калѣ, а значитъ и количество кислорода перекиси марганца, заключающейся въ рудѣ. Въ азотной кислотѣ перекись марганца не растворяется, въ сѣрной кислотѣ выдѣляетъ кислородъ, а съ соляной — хлоръ. Употребляется какъ исходный матеріалъ для полученія всѣхъ прочихъ соединеній марганца, для полученія въ большихъ количествахъ хлора, и для техническаго добыванія кислорода. Гидратовъ перекись марганца даетъ нѣсколько, составъ которыхъ можно выразить общей формулой $MnO_2 + xH_2O$.

Высшія кислородныя соединенія.

Къ такимъ соединеніямъ принадлежатъ соли марганцовистой и марганцовой кислотъ.

Марганцовисто-каліевая соль, K_2MnO_4, получается при прокаливаніи какого-нибудь окисла съ ѣдкимъ кали при доступѣ воздуха, при чемъ происходитъ окисленіе взятаго окисла до марганцовистой кислоты, H_2MnO_4, которая съ калiемъ щелочи даетъ K_2MnO_4; для облегченія окисленія прибавляютъ бертолетовой соли или селитры. Реакцію можно выразить такимъ уравненіемъ:

$$3MnO_2 + 6KHO + KClO_3 = K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

Здѣсь весь марганецъ переходитъ въ марганцовисто-каліевую соль зеленаго цвѣта съ интенсивно окрашивающею способностью. Послѣ прокаливанія такую массу выщелачиваютъ небольшимъ количествомъ воды, отчего K_2MnO_4 переходитъ въ растворъ; для выдѣленія соли изъ раствора употребляютъ отстаиваніе, такъ какъ фильтрація невозможна, вслѣдствіе окисленія клѣтчатки K_2MnO_4; испареніемъ раствора

подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрной кислотой, его получаютъ въ зеленыхъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ K_2SO_4. Въ водномъ растворѣ быстро разлагается при стояніи, выдѣляя при этомъ бурый осадокъ гидратовъ перекиси марганца, а зеленый растворъ переходитъ въ малиновый цвѣтъ. Въ виду такого легкаго перехода зеленаго цвѣта въ малиновый K_2MnO_4 называется минеральнымъ хамелеономъ. Переходъ одного цвѣта въ другой достигается также пропусканіемъ CO_2. Реакціи, выражающія причину такого перехода, слѣдующія:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KHO.$$

$$3K_2MnO_4 + CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3.$$

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

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

газъ, отчего происходитъ вторая изъ раньше на=
писанныхъ реакцій. Послѣ этого растворъ от=
стаиваютъ, сливаютъ и выпариваютъ, получая
такимъ образомъ красные кристаллы моноклин=
ической системы, изоморфные съ $KClO_4$. Марган=
цовокаліевая соль принадлежитъ къ весьма силь=
нымъ окислителямъ; она даже окисляетъ клѣт=
чатку при обыкновенной температурѣ; на ея
непрочности основано также и употребленіе ея
для дезинфекціи, наливая растворъ ея въ откры=
тые сосуды, при чемъ $KMnO_4$ подъ дѣйствіемъ
углекислоты воздуха выдѣляетъ кислородъ въ
видѣ озона или скорѣе озонированнаго кислорода,
убивая вредныя міазмы:

$$2KMnO_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 2MnO_2 + O_3.$$

При смѣшеніи роднаго раствора марганцовокис=
лаго калія съ ѣдкимъ кали получается мар=
ганцовистокаліевая соль, при чемъ выдѣля=
ется кислородъ. Если $KMnO_4$ внести въ амиаче=
денную сѣрную кислоту, то выдѣляются зеле=
ныя капли марганцоваго ангидрида, Mn_2O_7.

Кобальтъ (Co=59) и Никкель (Ni=59)

Атомные вѣса, обозначенные здѣсь числомъ 59, разнятся лишь въ десятыхъ единицы.

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

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

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

ихъ. Никкель имѣетъ сѣровато-серебристый цвѣтъ, весьма тягучъ, такъ что изъ него можно вытянуть весьма тонкую проволоку. Красивый цвѣтъ никкеля, блестящая полировка, которую онъ можетъ принимать и которую сохраняетъ на воздухѣ, потому что не окисляется, дѣлаютъ этотъ металлъ пригоднымъ на многія издѣлія. Особенно стали въ послѣднее время довольно часто покрывать никкелемъ другіе металлы и дѣлать изъ него оттиски медалей. Кобальтъ имѣетъ болѣе темный цвѣтъ, съ нѣкоторымъ краснова-тымъ оттѣнкомъ; по тягучести онъ одинаковъ съ никкелемъ. Оба эти металла трудноплавки, температура ихъ плавленія лежитъ между температурой плавленія золота и чугуна; на воздухѣ окисляются трудные чугуна. 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 соли закиси.

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

Соли известны только закисные, солей окисных для никкеля совсѣмъ нѣтъ, кобальтъ же имѣетъ нѣкоторыя двойныя соли, отвѣчающія окиси. Теперь разсмотримъ въ частности нѣкоторыя соединенія какъ для кобальта, такъ и для никкеля.

Соединенія кобальта.

Закись кобальта, CoO, можетъ быть получена въ видѣ зеленаго порошка прокаливаніемъ гидрата, получающагося осажденіемъ солей закиси щелочами. (Если къ раствору солей кобальта прибавить растворъ ѣдкаго кали, то отдѣляются основныя соли синяго цвѣта). Если же въ кипящій растворъ щелочи влить кипящій же растворъ кобальтовыхъ солей, то получается розовый осадокъ гидрата закиси, $Co(HO)_2$.

Соли кобальта имѣютъ обыкновенно розовый цвѣтъ, а въ безводномъ видѣ - синій; водные растворы ихъ также розоваго цвѣта; эта перемѣна, зависящая отъ соединенія съ водой, даетъ поводъ употреблять растворъ хлористаго кобальта, какъ симпатическія чернила; если написать разведеннымъ растворомъ хлористаго кобальта на

белой бумагѣ, то написанное не будетъ видно вслѣдствіе весьма слабаго цвѣта, свойственнаго раствору кобальтовой соли, а послѣ высыханія написанное будетъ незамѣтно. Но если нагрѣть бумагу, то розовая соль переходитъ въ безводную голубую и написанное появляется явственно; при охлажденіи все оно, притягивая влагу, опять пропадетъ

Хлористый кобальтъ, $CoCl_2$, получается при раствореніи гидрата закиси, или самого металла въ соляной кислотѣ; онъ легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется изъ раствора въ розовато-красныхъ призмахъ съ $6H_2O$, изоморфныхъ съ хлористымъ магніемъ. Употребленіе его для симпатическихъ чернилъ приведено раньше.

Сѣрнокислый кобальтъ, $CoSO_4$, розоваго цвѣта, изоморфенъ съ желѣзнымъ купоросомъ, отдовательно кристаллизуется въ призмахъ съ $7H_2O$.

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

Особенное значеніе для кобальта имѣютъ нѣкоторыя со

окисныя соединенія.

Окись кобальта, Co_2O_3, можетъ быть получена въ видѣ гидрата изъ закисныхъ солей пропусканіемъ хлора черезъ растворъ ѣдкаго кали или ѣдкаго натра, въ которыхъ взболтана окись кобальта; гидратъ окиси получается въ видѣ буро-чернаго осадка, нерастворимаго въ щелочахъ; соляная уже кислота растворяетъ его, при чемъ выдѣляется хлоръ и получается закисная соль. Окись кобальта можетъ быть также получена при накаливаніи азотнокобальтовой соли.

Наиболѣе прочными солями являются нѣкоторыя двойныя соли; изъ нихъ упомянемъ о двухъ: двойная закисная соль азотнокислаго кобальта и калія и такая же окисная соль. Если взять средній растворъ соли закиси кобальта и прилить къ нему средній же растворъ азотистокислаго калія, то получается желтый осадокъ двойной соли состава: $Co(NO_2)_2+2KNO_2+H_2O$, въ холодной водѣ очень трудно растворимый, а въ горячей растворяющійся довольно легко. Если же растворъ подкислить уксусной кислотой, то получается желтый же осадокъ окисной соли, мало раствори-

лый въ холодной и въ горячей водѣ: $Co_2(NO_2)_6 + 6KHO + H_2O$.
Замѣчательно отношеніе водной закиси кобальта къ амміаку; амміакъ растворяетъ осадокъ водной закиси кобальта, образуя буроватую жидкость, которая на воздухѣ становится темнѣе и подъ конецъ пріобрѣтаетъ ярко-красный цвѣтъ; поэтому нашатырь препятствуетъ осажденію кобальтовыхъ солей амміакомъ, такъ какъ тогда получается по прибавленіи амміака буроватый растворъ, изъ котораго, какъ и изъ предыдущаго, ѣдкое кали не выдѣляетъ закиси кобальта; въ этомъ растворѣ происходитъ особое сравнительно прочное соединеніе, носящее названіе амміакокобальтовыхъ солей или кобальтіаковъ.

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

этой соли прокипятить при большомъ доступѣ воздуха, то происходитъ окисленіе закисной соли въ окисную, имѣющую тождественный съ красной кровяной солью составъ; для кобальтовой соли онъ выражается формулой: $K_3 Co C_6$; изъ этой соли соляная кислота уже не выдѣляетъ синеродистаго кобальта, а вытѣсняетъ кислоту, подобную желѣзно-синеродисто-водородной. Для никкеля такого соединенія, аналогичнаго съ солью Гмелина, а равно и двойной окисной азотистокислой соли не извѣстно.

Безводныя кобальтовыя соединенія употребляются какъ синія краски; при сплавленіи съ бурой кобальтовыя соединенія даютъ характерное темно-синее стекло, почему и употребляютъ буру въ лабораторіяхъ для опредѣленія присутствія кобальта; силикаты кобальта также представляютъ собой темно-синія стекла.

Соединенія никкеля.

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

Закись никкеля, NiO, получается прокаливаніемъ гидрата ея $Ni(HO)_2$ или углекислой соли въ видѣ зеленовато-сѣраго, въ водѣ не растворимаго порошка. Закись никкеля осаждается щелочами, но въ аммiакѣ растворяется. Аммiачный растворъ никкеля обладаетъ способностью растворять шелкъ, подобно тому какъ такой же растворъ окиси мѣди растворяетъ клѣтчатку.

Окись никкеля, Ni_2O_3, совершенно подобна кобальтовой; соотвѣтствующихъ солей не даетъ. Она получается изъ закиси тѣмъ же путемъ, какъ и окись кобальта – дѣйствуютъ на нее хлоромъ въ присутствiи ѣдкаго кали, причемъ отъ взаимодѣйствiя хлора съ KHO получается $KClO$, на счетъ кислорода котораго и происходитъ выдѣленiе окиси никкеля, представляющей изъ себя черно-бурый порошекъ.

Гидратъ окиси никкеля, $Ni(HO)_3$, представляетъ свѣтло-зеленый осадокъ; обезвоженная закись – желтаго или сѣраго цвѣта.

Никкель употребляется въ техникѣ для полученiя

нѣкоторыхъ сплавовъ. Аргентанъ – новое серебро – состоитъ изъ мѣди, никкеля и цинка. Въ новѣйшее время никкель употребляютъ для покрыванія желѣзныхъ и мѣдныхъ предметовъ, чтобы придать имъ красивый видъ и предохранить ихъ отъ ржавленія.

Соли никкеля зеленаго цвѣта и изоморфны съ солями магнія, напримѣръ: хлористый никкель, $NiCl_2 + 6H_2O$, сѣрнокислый никкель, $NiSO_4 + 7H_2O$.

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 состава ZnS и углекислаго цинка, который въ чистомъ видѣ называется цинковымъ шпатомъ, и нечистомъ – галмеемъ

Для полученія металлическаго цинка руды его обжигаютъ и полученную окись возстановляютъ углемъ. Возстановленіе, вслѣдствіе летучести цинка, производится въ закрытыхъ глиня-

ных сосудах и улетучивающийся цинк собира-
ется в приемник, главным образом в виде
сплавленной массы - корольки и отчасти в ви-
де мелкого порошка цинковой пыли, содержа-
щей смесь цинка с его окисью. Затем цинк
отливают в палочки или плоские таблицы.
Продажный цинк содержит примеси, из ко-
торых самой вредной является мышьяк. Удаление его
основано на более легкой окисляемости сравнитель-
но с цинком и потому на практике для этой
цели к расплавленному цинку прибавляют се-
литры, которая весь мышьяк окисляет в
мышьяковую кислоту, легче отделимую от Zn.
Металлический цинк имеет синевато-белый
цвет, кристаллический излом; при обыкновенной
температуре он хрупок, но нагретый до 130°
он становится мягким и тягучим, так что
его можно ковать и прокатывать через валы;
при повышении температуры ковкость его умень-
шается, так что при 200° он становится на
столько хрупким, что его можно истолочь в ступ-
ке. Удельный вес его = 6,9; он плавится при

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

Какъ влажный, такъ и сухой воздухъ мало дѣйствуютъ на цинкъ и окисляютъ его только съ поверхности и получающаяся окись предохраняетъ его отъ дальнѣйшаго окисленія; онъ находитъ поэтому большое примѣненіе въ формѣ листовъ для разныхъ подѣлокъ, его употребляютъ также для покрытія желѣзныхъ листовъ защитительнымъ слоемъ; такое, покрытое цинкомъ, желѣзо называется гальванизированнымъ.

Цинкъ легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, выдѣляя водородъ; онъ входитъ въ составъ многихъ сплавовъ, какъ напримѣръ: латуни, нейзильбера, томпака и т. д. Съ кислородомъ цинкъ даетъ одну степень окисленія – окись.

Окись цинка, ZnO, получается сжиганіемъ цинка на воздухѣ или же при прокаливаніи гидрата $Zn(HO)_2$, получающагося при осажденіи солей цинка щелочами. Окись цинка представляетъ бѣлый, аморфный порошекъ, который

при нагрѣваніи желтѣетъ, но при охлажденіи снова принимаетъ первоначальный цвѣтъ.

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

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

$$ZnSO_4 = ZnO + SO_2 + O.$$

Углекислый цинкъ, $ZnCO_3$, въ природѣ образуетъ цинковый шпатъ; изъ растворовъ цинковыхъ солей углекислыя соли щелочей осаждаютъ

основную соль в виде белого аморфного осадка, при чем часть углекислоты выделяется.

Хлористый цинк, $ZnCl_2$, образуется при сгорании цинка в хлоре в виде белой аморфной массы, которая улетучивается при красно-каленьи в токе. Он расплывается на воздухе, легко растворяется в воде. Это соединение получается также при растворении цинка в соляной кислоте или же перегонкой смеси сернокислого цинка и хлористого натрия

$$ZnSO_4 + 2NaCl = ZnCl_2 + Na_2SO_4.$$

Вследствие большой гигроскопичности $ZnCl_2$ служит сильным обезвоживающим средством, отнимая даже химически присоединенную воду; им пропитывают дерево для предохранения его от гниения.

Крепкие растворы хлористого цинка фильтровать нельзя, так как они разрушают клетчатку. Если крепкий раствор хлористого цинка смешать в надлежащих количествах с окисью цинка, то получается основная соль, обладающая большою твердостью и имеющая применение на практике, как замазка для склеивания предметов, назначенных для пребы-

вания въ водѣ; смѣшанная съ толченымъ стекломъ. она представляетъ весьма прочный цементъ.

Кадмій (Cd=112)

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

Такъ какъ кадмій кипитъ при 180° т. е. гораздо ниже цинка, то въ первыхъ порціяхъ, получающихся при перегонкѣ цинка, всегда содержится значительное количество кадмія – до пяти процентовъ.

Кадмій представляетъ бѣлый блестящій ковкій металлъ, имѣющій удѣльный вѣсъ = 8,67 и плавящійся при 315°; онъ легче цинка, легко вытягивается въ проволоку и листы. Во всѣхъ отношеніяхъ онъ менѣе энергиченъ, чѣмъ цинкъ; такъ онъ съ трудомъ разлагаетъ воду и то только при сильномъ накаливаніи. Даже на кислоты онъ дѣйствуетъ медленно, но все же выдѣляетъ водородъ. Накаленный на воздухѣ, онъ горитъ блестящимъ пламенемъ, образуя окись кадмія, CdO, бураго цвѣта.

Всѣ соли кадмія безцвѣтны, (если не считать сѣрнистаго кадмія, который ярко желтаго цвѣта),

сходны съ солями цинка, но не изоморфны съ ними: напримѣръ, сѣрнокислый кадмій бѣлаго цвѣта, кристаллизуется съ 4 частями воды, между тѣмъ какъ сѣрнокислый цинкъ съ $7H_2O$.

Сѣрнистый кадмій, CdS, жёлтаго цвѣта, употребляется какъ краска.

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

Свинецъ (Pb = 206)

Свинецъ приближается по своимъ свойствамъ ко второй группѣ и именно къ высшему по атомному вѣсу (всем) членуея – барію. Онъ чаще встрѣчается въ природѣ въ видѣ руды свинцоваго блеска состава PbS, изъ которой и получается въ металлическомъ видѣ или простымъ обжиганіемъ въ отражательныхъ печахъ и затѣмъ возстановленіемъ углемъ, или уже возстановленіемъ желѣзомъ, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ получается сѣрнистое желѣзо и свинецъ, скопляющійся на днѣ печи надъ шлаками.

Въ послѣднее время вводится все болѣе и болѣе по-

вый способъ обработки свинцоваго блеска, такъ называемый англійскій способъ, который состоитъ въ слѣдующемъ: руду обжигаютъ при доступѣ воздуха, но не вполнѣ, а только до извѣстной степени, устанавливаемой опытомъ. При этомъ часть сѣрнистаго свинца, вполнѣ лишенная сѣры, превращается въ окись PbO, часть же, присоединяя кислородъ, даетъ сѣрнокислую соль свинца, $PbSO_4$, и наконецъ часть остается нетронутой, въ видѣ PbS. Затѣмъ всю массу хорошо перемѣшиваютъ и нагрѣваютъ уже безъ доступа воздуха въ закрытыхъ сосудахъ. При этомъ какъ $PbSO_4$, такъ и PbO реагируютъ съ PbS, давая металлическій свинецъ:

$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$$

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$

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; удѣльный вѣсъ его = 11,4, а точка плавленія будетъ 325°.

Въ сухомъ воздухъ мало измѣняется, но во влажномъ покрывается тонкимъ сѣрымъ слоемъ закиси свинца, переходящей потомъ въ окись, далѣе гидратъ окиси и, наконецъ, поглощая углекислоту воздуха, въ бѣлый налетъ углекислаго свинца. Въ чистой, не содержащей воздуха, водѣ онъ окисляется, образуя водную окись свинца, которая отчасти растворима въ водѣ.

Если вода содержитъ амміачныя или азотнокислыя соли, то свинецъ еще легче растворяется; наоборотъ, если вода содержитъ сѣрнокислыя соли или углекислыя (жесткая вода), то свинецъ менѣе растворимъ, такъ какъ покрывается тонкимъ слоемъ углекислой и сѣрнокислой солей свинца, который и предохраняетъ металлъ отъ дальнѣйшаго окисленія. Изъ всего этого видно, что свинецъ не представляетъ идеальнаго металла для водопроводныхъ трубъ, тѣмъ болѣе что какъ онъ самъ, такъ и соединенія его отличаются ядовитостью. Слабая соляная и сѣрная кислоты не растворяютъ свинца, азотная же кислота растворяетъ его легко, точно такъ и крѣпкая сѣрная кислота, требующая однако

ныкотораго нагрѣванія.

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

По Менделѣевской системѣ свинецъ относится къ группѣ углерода т.е. элементовъ четырехъ-эквивалентныхъ и дѣйствительно свинецъ таковымъ является въ одномъ органическомъ соединеніи $Pb(CH_3)_4$, а также и въ перекиси - PbO_2, но большинство солей свинца соотвѣтствуютъ окиси, въ которой онъ является двухъ-эквивалентнымъ.

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

Окись свинца, PbO, получается при прокаливании свинца на воздухе в виде темножелтого порошка; она легкоплавка; расплавленная окись при охлаждении застывает в красновато-желтую чешуйчато-кристаллическую массу, называемую свинцовым глетом, который применяется преимущественно для получения свинцовых солей, а также при варке высыхающих масел. Она растворяется в крепких щелочах. При действии щелочи на соли свинца сперва осаждается основная соль, которая при дальнейшем приливании щелочи переходит в гидрат белого цвета, растворимый в избытке щелочи. В воде он нисколько растворим, при прокаливании легко отдает гидратную воду, превращаясь в окись

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

азотносвинцовая соль и осаждается перекись свинца.

Перекись свинца, PbO_2, бурое порошковатое тѣло, нерастворимое въ водѣ, легко отдающее кислородъ; переходя въ болѣе постоянное окисное соединение; такъ, напримѣръ, струя сѣроводорода, пущенная на перекись свинца, легко загорается на счетъ кислорода перекиси.

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

Азотнокислый свинецъ, $Pb(NO_3)_2$, получается раствореніемъ свинцоваго глета въ азотной кислотѣ; кристаллизуется въ безводныхъ правильныхъ октаэдрахъ бѣлаго цвѣта. При нагрѣваніи онъ разлагается на окись свинца, азотноватый ангидридъ и кислородъ; растворимъ въ водѣ.

Углекислый свинецъ, $PbCO_3$, встрѣчается въ природѣ

подъ названіемъ свинцоваго шпата или бѣлой свинцовой руды. Если дѣйствовать углекислыми щелочами на азотносвинцовую соль, то получается бѣлый осадокъ основной свинцовой соли, составъ которой — $Pb(HO)_2 + 2PbCO_3$. Это соединеніе, извѣстное подъ названіемъ свинцовыхъ бѣлилъ, имѣетъ большое практическое примѣненіе.

На практикѣ свинцовыя бѣлила приготовляются двумя способами: новѣйшимъ-французскимъ, и старымъ-голландскимъ. Для приготовленія бѣлилъ по первому способу дѣйствуютъ на растворъ основной уксусно-свинцовой соли, приготовленной при дѣйствіи окиси свинца на растворъ уксусно-свинцовой соли $Pb(C_2H_3O_2)_2$, углекислымъ газомъ при кипѣніи.

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

на которую ставятъ опять 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 гніеніи органическихъ остатковъ, превращается въ свинцовыя бѣлила, такъ что по истеченіи нѣкотораго періода времени всѣ свинцовые листы превратятся въ бѣлила.

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

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

Сѣрнокислый свинецъ, $PbSO_4$, встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала англезита; искусственно получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка, при дѣйствіи сѣрной кислоты на растворъ свинцовыхъ солей; онъ не растворяется въ водѣ, но растворимъ въ аммиачныхъ солях, особенно хорошо въ винокислом аммоніѣ.

Хлористый свинецъ $PbCl_2$ получается въ осадкѣ въ видѣ мелкихъ, блестящихъ, бѣлыхъ шелковистыхъ кристалловъ, при смѣшеніи раствора хлористаго металла или соляной кислоты съ растворомъ свинцовой соли. Въ холодной водѣ онъ почти не растворимъ, но въ горячей растворяется. При нагрѣваніи плавится и застываетъ въ роговую массу.

Іодистый свинецъ, PbJ_2, осаждается въ золотисто-желтыхъ кристаллическихъ листочкахъ при смѣшеніи горячихъ растворовъ іодистаго калія и азотносвинцовой соли.

Сѣрнистый свинецъ, PbS, встрѣчается въ природѣ въ видѣ руды, называемой свинцовымъ блескомъ, искусственно получается осажденіемъ сѣроводорода

изъ растворовъ свинцовыхъ солей и представляетъ черный осадокъ.

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

На практикѣ свинецъ имѣетъ обширное примѣненіе, что главнымъ образомъ обусловливается способностью его противостоять дѣйствію кислотъ и воздуха. Кромѣ того онъ идетъ, какъ составная часть въ легкоплавкіе сплавы. Для увеличенія твердости свинца его иногда сплавляютъ съ мышьякомъ, напримѣръ, при приготовленіи дроби и пуль.

Таллій (Te = 204)

Таллій представляетъ довольно рѣдкій металлъ отличающійся весьма странными свойствами.

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

Спектръ его характеризуется блестящей зеле-

ной чертой.

Талій примыкаетъ свинцу, такъ его атомный вѣсъ = 204, а у свинца = 206; удѣльный вѣсъ талія = 11,8, а свинца = 11,4. По внѣшнему виду онъ также похожъ на свинецъ, мягокъ и тягучъ. Онъ чрезвычайно легко окисляется на воздухѣ, но водуне разлагаетъ. Съ кислородомъ даетъ двѣ степени окисленія: закись Tl_2O и окись Tl_2O_3.

Закись талія, Tl_2O, получается окисленіемъ талія на воздухѣ, по виду представляетъ черный порошекъ, легко растворимый въ водѣ съ образованіемъ гидрата $TlOH$.

Хлористый талій $TlCl$ получается осажденіемъ изъ растворовъ закисныхъ солей талія соляной кислотой въ видѣ бѣлаго, трудно растворимаго творожистаго осадка.

Сѣрнокислый талій, Tl_2SO_4, кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ; съ сѣрными солями магнія, цинка, мѣди и другихъ металловъ онъ образуетъ двойныя соли.

Сѣрнистый талій, Tl_2S, получается въ видѣ чернаго, не растворимаго въ водѣ, осадка при

действій сѣроводорода на растворы закисныхъ солей таллія.

Трехлористый таллій, $TlCl_3$, получается при дѣйствій хлора на хлористый таллій; онъ легко растворяется въ водѣ, подобно калію и натрію и притягиваетъ углекислоту; при 100° разлагается на $TlCl$ и Cl_2. При дѣйствій щелочей на растворъ трехлористаго таллія осаждается гидратъ окиси таллія, состава $Tl_2O(HO)$, бурый, нерастворимый въ водѣ порошекъ. Въ квасцахъ таллій замѣщаетъ K и Na. Соединенія таллія ядовиты.

Олово (Sn=118)

Олово извѣстно уже съ древнѣйшихъ временъ: это третій металлъ, послѣ Cu и Fe, извѣстный человѣку; хотя оно и не встрѣчается въ природѣ въ чистомъ видѣ, но руды его находятся въ массахъ только въ немногихъ мѣстахъ: въ Остъ-Индіи, Корнваллисѣ и въ рудныхъ горахъ Богеміи. Наилучшимъ оловомъ считается индѣйское, такъ какъ не содержитъ мышьяка, какъ въ нѣмецкомъ. Тоже касается англійскаго, то оно по

качествамъ своимъ занимаетъ среднее мѣсто между индѣйскимъ и нѣмецкимъ.

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

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

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

быть, то оно употребляется для лужения желѣзной и мѣдной посуды. Желѣзные листы, покрытые оловомъ, носятъ названіе жести, которая применяется въ техникѣ. Слоемъ олова покрываютъ трубы перегонныхъ аппаратовъ; вода, перегнанная въ такихъ аппаратахъ, отличается большею чистотой, нежели при перегонкѣ въ стеклянныхъ сосудахъ.

Изъ кислотъ на олово энергично дѣйствуетъ только азотная кислота; 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. Олово представляетъ интересъ, какъ промежуточный элементъ между металлами и металлоидами. Съ кислородомъ олово даетъ двѣ степени окисленія: закись SnO и окись SnO_2; въ низшей степени оно является двуэквивалентнымъ, а въ окиси четырехъ-эквивалентнымъ.

Закись олова, SnO. При осаждении углекислыми щелочами солей закиси олова, образуется бѣлый осадокъ гидрата закиси, $Sn(HO)_2$, при чемъ выдѣляется углекислота; онъ растворимъ въ щелочахъ, но не растворимъ въ аммiакѣ.
Если кипятить водную закись олова, то она, теряя воду, превращается въ безводную закись, SnO, которая при доступѣ воздуха легко окисляется въ окись.

Хлористое олово, $SnCl_2$, получающееся при дѣйствiи газообразнаго хлороводорода на металлическое олово. Оно представляетъ бѣлое кристалличское 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. Изъ раствора $HgCl_2$ хлористое олово выдѣляетъ сперва $HgCl$, а затѣмъ и металлическую ртуть.

Сѣрнистое олово, SnS, получается при осажденiи солей закиси олова сѣроводородомъ въ видѣ бураго осадка, нерастворимаго въ без-

цвѣтномъ сѣрнистомъ аммоніѣ, но растворимаго въ
эѳлтомъ сѣрнистомъ аммоніѣ, вслѣдствіе образованія
двусѣрнистаго олова, SnS_2, которое растворимо.
Окись олова, SnO_2, встрѣчается въ природѣ въ видѣ
оловяннаго камня и образуется при прокаливаніи
олова на воздухѣ до высокой температуры, а также
при дѣйствіи на олово крѣпкой азотной кислоты,
но въ послѣднемъ случаѣ получается гидратъ, который
при накаливаніи даетъ безводную окись. Она не
растворима ни въ водѣ, ни въ кислотахъ, но раство-
рима въ щелочахъ съ образованіемъ солей, напримѣръ
K_2SnO_3. При окисленіи олова азотной кислотой
получается бѣлый аморфный порошокъ гидрата $Sn(HO)_4$,
носящій названіе метаоловянной кислоты – не раство-
римый въ водѣ и кислотахъ; кромѣ мета-оловянной
кислоты существуетъ еще изомерное соединеніе –
обыкновенная оловянная кислота, получаемая
при приливаніи амміака къ хлорному олову.
Эти кислоты легко переходятъ одна въ другую,
именно: въ присутствіи щелочей мета-оловянная
переходитъ въ обыкновенную, – при дѣйствіи же кислотъ
замѣчается обратный переходъ.

Хлорное олово, $SnCl_4$, получается въ безводномъ состояніи при дѣйствіи газообразнаго хлора на нагрѣтое олово и представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 120°, легко перегоняющуюся; такая жидкость дымитъ на воздухѣ, вслѣдствіе образованія кристаллическаго гидрата состава $SnCl_4 + 3H_2O$.

Двусѣрнистое олово, SnS_2, выдѣляется въ видѣ желтаго осадка, при дѣйствіи сѣроводорода на соли окиси олова; сухимъ путемъ оно получается при нагрѣваніи смѣси оловянной амальгамы съ сѣрнымъ цвѣткомъ и нашатыремъ въ видѣ золотисто желтыхъ кристаллическихъ листочковъ и называется муссивнымъ золотомъ, употребляющимся по причинѣ золотистаго цвѣта для бронзировки. Ртуть и нашатырь примѣшиваются для предупрежденія образованія двусѣрнистаго олова.

Кромѣ вышеупомянутаго примѣненія металлическое олово употребляется еще для легкаго припоя и, какъ составная часть, входитъ во многіе легкоплавкіе сплавы.

Медь (Cu = 63)

Медь по малой химической энергии приближается к благородным металлам и, подобно им, встречается в самородном виде. Она принадлежит к числу немногих металлов, известных уже с давних времен в металлическом виде; ее знали в глубокой древности, раньше железа и употребляли в особенности в сплавах с другими металлами, для изготовления оружия и домашних предметов. Это понятно будет тогда, если мы еще раз скажем, что медь встречается в самородном состоянии, а из некоторых других природных соединений легко выделяется.

Наиболее распространенной рудой является медный колчедан $Cu_2S + Fe_2S_3$, медный блеск состава Cu_2S, малахит $CuCO_3 + Cu(HO)_2$ и наконец красная медная руда Cu_2O.

Добывание меди из кислородных соединений весьма несложно: руды сплавляют с углем, причем медь восстановляется и выплавляется; более сложна обработка сернистых соединений. Измельченные руды сначала обжигают на воздухе, при

чемъ часть сѣрнистой мѣди окисляется въ окись мѣди. Массу затѣмъ смѣшиваютъ съ пескомъ, кремнеземистыми плавнями и углемъ, и сильно прокаливаютъ. Тогда сѣрнистое желѣзо превращается въ окись желѣза, которая съ кремнеземистыми соединеніями образуетъ шлаки. Операцію эту повторяютъ нѣсколько разъ и получаютъ такъ называемый купферштейнъ - смѣсь окиси мѣди съ сѣрнистой мѣдью. Получаемый купферштейнъ многократно обжигаютъ и прокаливаютъ; при этомъ образующаяся окись мѣди вступаетъ во взаимодѣйствіе съ сѣрнистой мѣдью по уравненію:

$$2CuO + Cu_2S = 3Cu + SO_2$$

Выплавленная мѣдь для возстановленія закисляющейся въ ней окиси мѣди, еще сплавляется съ углемъ. Для полученія химически чистой мѣди окись мѣди возстановляютъ нагрѣваніемъ въ струѣ водорода, или же разлагаютъ растворъ сѣрнокислой мѣди гальваническимъ токомъ.

Металлическая мѣдь обладаетъ особеннымъ краснымъ цвѣтомъ, отличающимъ ее отъ другихъ металловъ; она очень тягуча и вязка, такъ что

изъ нея можно получить очень тонкіе листы и вытягивать проволоку очень прочную на разрывъ.
Вслѣдствіе сильной вязкости, обработка мѣди напилкомъ становится очень затруднительной, такъ какъ напилокъ тотчасъ же затирается.
Удѣльный вѣсъ мѣди равенъ приблизительно 9; плавится она при 1075°C; въ расплавленномъ видѣ она поглощаетъ кислородъ, который при остываніи выдѣляетъ, такъ что въ ея массѣ образуются пузыри.
Въ обыкновенномъ воздухѣ мѣдь покрывается бурымъ слоемъ окисловъ или зеленымъ слоемъ солей, зависящихъ отъ дѣйствія влажнаго воздуха, содержащаго угольную кислоту. Если такое дѣйствіе будетъ продолжаться долгое время, то мѣдь покрывается толстымъ слоемъ основной углекислой соли или такъ называемою мѣдною зеленью. Зависитъ это оттого, что мѣдь, почти не способная окисляться сама по себѣ въ присутствіи воды и кислотъ, даже очень слабыхъ, какъ углекислота воздуха, поглощаетъ кислородъ воздуха и образуетъ соли.
При накаливаніи мѣдь соединяется съ кислородомъ

воздуха, причемъ покрывается тонкимъ слоемъ окис-
ловъ, при этомъ наблюдается оптическія явле-
нія, извѣстныя подъ названіемъ: цвѣта тонкихъ
пластинокъ.

Воду уже медь не разлагаетъ и не выдѣляетъ изъ
нея водорода не только при обыкновенной темпера-
турѣ, но и при высокой. Легче всего медь раствоpя-
ется въ азотной кислотѣ, при чемъ выдѣляется NO.
Сѣрная кислота, ни слабая, ни крѣпкая при
обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ; при
нагрѣваніи уже лишь крѣпкая, но при этомъ вы-
дѣляется сѣрнистый газъ. Соляная кислота
при отсутствіи воздуха вовсе не дѣйствуетъ
на медь ни на холоду, ни при нагрѣваніи; при
доступѣ уже воздуха она растворяетъ ее. Амміакъ
въ этихъ условіяхъ также растворяетъ медь.
Чистая медь на практикѣ употребляется рѣдко,
вслѣдствіе трудности обработки, а преимущественно
въ видѣ сплавовъ. Обыкновенная латунь или
желтая медь состоитъ изъ двухъ частей меди и
одной части цинка; она тверже меди и обработ-
ка ея легче. Бронза содержитъ медь и олово;

она имѣетъ огромное практическое примѣненіе и обладаетъ различными цвѣтами 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, содержащій 78 частей мѣди и около 22 частей олова, примѣняется для отливки колоколовъ. Подобные-же сплавы идутъ на отливку артиллерійскихъ орудій; для отливки статуй, а также различныхъ большихъ и малыхъ предметовъ роскоши, употребляютъ сплавы, содержащіе цинкъ, олово и мѣдь и носящіе названіе новой бронзы.

Съ кислородомъ мѣдь даетъ двѣ степени окисленія: закись - Cu_2O и окись - CuO; изъ нихъ самой прочной является окись, съ которой мы и начнемъ.

Окись мѣди, CuO, получается въ видѣ чернаго порошка при накаливаніи мѣди на воздухѣ или при нагрѣваніи азотно-мѣдной соли; она не разлагается ни при какой температурѣ, но легко отда-

ет$_ъ$ кислородъ при нагрѣваніи съ тѣлами легко окисляющимися, потому и употребляется для анализа углеродистыхъ соединеній (органическій анализъ)

Если къ раствору ѣдкаго кали приливать растворъ мѣдной соли, то получается голубой осадокъ гидрата окиси, $Cu(HO)_2$, который при нагрѣваніи легко распадается на воду и окись мѣди, и потому, при кипяченіи жидкость чернѣетъ; если же къ раствору соли окиси приливать ѣдкое кали, то образуется основная соль; гидратъ окиси нерастворимъ въ щелочахъ, но легко растворяется въ амміакѣ, при чемъ образуется синій растворъ, обладающій свойствомъ растворять клѣтчатку (Швейцеровъ реактивъ). Если въ растворахъ солей присутствуетъ органическое вещество, напримѣръ, винная кислота, виноградный сахаръ и т. п., то осажденія не происходитъ, а образуется синій растворъ.

Сѣрнокислая мѣдь, $CuSO_4$, получается раствореніемъ мѣдныхъ отбросовъ въ сѣрной кислотѣ и называется мѣднымъ купоросомъ; она хорошо кристаллизуется въ большихъ голубыхъ кристаллахъ триклинической системы съ 5 частицами воды, но изоморфна съ $FeSO_4+7H_2O$, почему кристаллиза-

цей ихъ отдѣлить нельзя. Если къ растворъ мѣдного купороса прибавлять избытокъ амміака, то жидкость принимаетъ великолѣпный темно-голубой цвѣтъ – изъ нея, по прибавленіи спирта, осаждаются темно-голубые кристаллы купроъ-аммонія, состава $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$, которые при нагрѣваніи теряютъ часть амміака и воду, превращаясь въ вещество, состава $CuSO_4 + 2NH_3$. Всѣ соли мѣди даютъ подобныя соединенія, и принимается, что они содержатъ сложный радикалъ $\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!Cu$, въ которомъ, какъ бы, два пая водорода двухъ частицъ аммонія (NH_4) замѣщены мѣдью.

Азотнокислая мѣдь, $Cu(NO_3)_2$ получается раствореніемъ окиси или металлической мѣди въ азотной кислотѣ. Она кристаллизуется съ 3 частицами воды въ большихъ ярко-синихъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ и расплывающихся на воздухѣ.

Углекислая мѣдь, $CuCO_3$. При осажденіи углекислыми щелочами растворовъ солей окиси мѣди получается основная соль, состава $CuCO_3 + Cu(HO)_2$, такъ какъ средняя соль не извѣстна. Это все соеди-

ніе встрѣчается въ природѣ подъ именемъ мала-
хита. Другая основная соль, встрѣчающаяся
въ природѣ, имѣетъ составъ $2CuCO_3 + Cu(HO)_2$ и
извѣстна подъ названіемъ мѣдной лазури, упо-
требляется какъ краска.

Хлористая мѣдь, $CuCl_2$, получается растворе-
ніемъ окиси въ соляной кислотѣ; она растворима
въ водѣ и при испареніи раствора даетъ изум-
рудно-зеленые кристаллы $CuCl_2 + 2H_2O$, которые
при нагрѣваніи теряютъ воду и превращаются
въ безводную хлористую мѣдь – желтое нелету-
чее вещество.

Бромистая мѣдь, $CuBr_2$ сходна съ $CuCl_2$.

Іодистая мѣдь, CuJ_2, повидимому суще-
ствовать не можетъ; при условіяхъ ея образо-
ванія получается соль закиси состава Cu_2J_2.

Сѣрнистая мѣдь, CuS, выдѣляется при про-
пусканіи сѣроводорода въ растворы солей окиси
мѣди въ видѣ чернаго осадка.

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

постоянной состава, в которых входят мышьяко-
висто-медная соли, вследствие чего все они
весьма ядовиты.

Закись меди, Cu_2O, встречается в природе в
виде красной медной руды; искусственно уже
можно получить из окисных солей в присутствии
легко окисляющихся органических веществ,
как глюкозы и целлюлозы, результатом чего и
является осаждение закиси меди в виде свет-
ло-красного порошка, нерастворимого в воде,
но растворимого в соляной кислоте. Cu_2Cl_2
при 100° поглощает кислород с образованием
$Cu_2Cl_2 + CuO$; если нагревать выше, то при 400°
опять отдает кислород. Это свойство Cu_2Cl_2
пробовали утилизировать для получения кисло-
рода, но неудачно.

Соли закиси меди бесцветны, но на воздухе
быстро окрашиваются в зеленый или голубой
цвет вследствие окисления.

Полухлористая медь, Cu_2Cl_2; при нагре-
вании раствора хлорной меди, $CuCl_2$, с соля-
ной кислотой и свободной медью получается

бурая жидкость, изъ которой по прибавленіи воды осѣдаетъ полухлористая мѣдь. Она не растворяется въ водѣ, но растворима въ соляной кислотѣ и амміакѣ, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ способна растворять CO и ацетиленъ C_2H_2.

Водородистая мѣдь, Cu_2H_2, получается въ видѣ желто-бѣлаго осадка, при дѣйствіи на нагрѣтый растворъ мѣднаго купороса фосфорноватистой кислоты, H_3PO_2; она имѣетъ стремленіе окисляться.

Ртуть (Hg = 200)

Въ природѣ въ металлическомъ видѣ встрѣчается рѣдко, иногда въ видѣ амальгамы, чаще всего въ соединеніи съ сѣрой, такъ называемой киноварь HgS.

Руды ртути перерабатываются въ металлическую ртуть слѣдующимъ образомъ: HgS смѣшиваютъ съ CaO и подвергаютъ прокаливанію, тогда получается ртуть, сѣрнистый кальцій и сѣрнокислая соль:

$$4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4.$$

Или же HgS обжигаютъ въ пламенной печи, при чемъ

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

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

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

Ртуть кипитъ при 360°, но медленно улетучивается и при обыкновенной температурѣ; пары ея безцвѣтны и плотность ихъ по отношенію къ водороду = 100; слѣдовательно частица ея состоитъ изъ одного атома.

Чистая ртуть при обыкновенной температурѣ не измѣняется ни на сухомъ, ни на 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 съ избыткомъ получается соль окиси. Слабая сѣрная кислота не дѣйствуетъ на ртуть, но крѣпкая

при нагрѣваніи растворяетъ ее, съ выдѣленіемъ SO_2.
Соляная кислота безъ доступа воздуха также не дѣйствуетъ на ртуть, но въ присутствіи воздуха она даетъ хлористую ртуть, щелочи на нее не дѣйствуютъ.

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

Ртуть и соединенія ея ядовиты, производятъ салотеченіе, дрожаніе рукъ и другія болѣзненныя припадки.

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

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

Ртуть способна растворять другіе металлы и

образовать металлическіе растворы. Они носятъ общее названіе сортучекъ или амальгамъ. Очевидно, что явленія этого рода сходны съ явленіями растворенія солей въ водѣ. Многія амальгамы имѣютъ кристаллическое строеніе. Ртуть непосредственно растворяетъ K, Na, Zn, Cd, Sn, Pb и др. Co, Ni и Pt даютъ амальгаму гораздо труднѣе, уксусъ же дастъ сортучку только при дѣйствіи амальгамы Na на крѣпкій растворъ солей уксуса.

Окись ртути, HgO, получается въ видѣ краснаго кристаллическаго порошка при окисленіи ртути на воздухѣ, при кипяченіи, а также при осторожномъ нагрѣваніи азотнортутной соли. Ѣдкое кали выдѣляетъ изъ солей окиси ртути аморфный порошокъ, HgO, легче подвергающійся дѣйствію реагентовъ, чѣмъ кристаллическій.

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

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

Моск. Механ.-Машиностр. Инд. БИБЛІОТЕКА им. Н. Э. Баумана

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

$$2NH_3 + HgCl_2 = NH_4Cl + NH_2HgCl.$$

Іодистая ртуть, HgJ_2, получается въ видѣ краснаго кристаллическаго осадка при смѣшиваніи растворовъ солей окиси ртути съ іодистымъ каліемъ и употребляется какъ краска; она растворяется въ избыткѣ KJ съ образованіемъ двойной соли.

Сернистая ртуть, HgS, встречается въ видѣ киновари и приготовляется въ большихъ количествахъ посредствомъ возгонки тѣсной смѣси ртути съ серой. Мокрымъ путемъ она получается при долговремен=номъ нагрѣваніи ртути съ серой и ѣдкимъ кали. Сѣроводородъ осаждаетъ изъ растворовъ ртутныхъ солей черную аморфную сернистую ртуть, которая при возгонкѣ получается краснаго цвѣта и въ кристаллическомъ видѣ.

Закись ртути, Hg_2O, осаждается при дѣйствіи щелочей изъ растворовъ солей закиси въ видѣ черной осадка, разлагающагося при дѣйствіи свѣта на желтую окись ртути и металлическую ртуть. За=кись получается при раствареніи каломели Hg_2Cl_2 съ ѣдкимъ кали.

Полухлористая ртуть, Hg_2Cl_2, или каломель получается въ видѣ лучисто-кристаллической мас=сы при возгонкѣ тщательно истертой смѣси сулемы съ ртутью; чтобы отдѣлить каломель отъ сулемы, ее растираютъ и отмываютъ водой, такъ какъ ка=ломель нерастворима въ водѣ.

Азотнортутистая соль, $HgNO_3$ получается

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, основныя соли. $HgNO_3$ кристаллизуется в таблицах моноклинической системы.

Серебро (Ag = 107)

Серебро встречается в природе в самородном состоянии и в виде разных соединений, из которых наиболее распространены серебряный блеск, Ag_2S, и разнообразныя соединения его с сурьмой, мышьяком, серой, медью и другими металлами.

Реже встречается хлористое серебро AgCl, бромистое и иодистое серебро. Кроме того почти в каждом свинцовом блеске заключается немного сернистаго серебра.

Металлургические процессы выделения серебра из руд довольно сложны, и здесь мы вкратце коснемся некоторых из них. Сернистыя серебряныя руды, обогащают в измельченном виде и сплавляют

съ кремнеземистыми плавнями. Получаемый (какъ при обработкѣ мѣдными рудъ) купферштейнъ, состоящій изъ сѣрнистаго серебра, мѣди и желѣза, сильно обжигаютъ въ пламенныхъ печахъ, а изъ обожженной массы водою извлекаютъ образовавшуюся сѣрно-серебряную соль; изъ водного раствора серебро осаждаютъ мѣдью. — По способу амальгамаціи сѣрнистыя руды смѣшиваютъ съ хлористымъ натріемъ и обжигаютъ, при чемъ образуется хлористое серебро. Измельченную массу затѣмъ перемѣшиваютъ во вращающихся бочкахъ съ желѣзными опилками и водою. При этомъ желѣзо вытѣсняетъ металлическое серебро изъ хлористаго серебра:

$$2\,AgCl + Fe = FeCl_2 + 2\,Ag.$$

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

воды. Образуется полухлористая медь, которая съ сернистымъ серебромъ даетъ хлористое серебро:

$$2CuCl + Ag_2S = Cu_2S + 2AgCl.$$

Процессъ извлеченія серебра изъ свинцоваго блеска слѣдующій: сначала изъ свинцовой руды по способу, изложенному въ статьѣ о „свинцѣ", получаютъ металлическій свинецъ. При этомъ все серебро, заключавшееся въ рудѣ, переходитъ въ свинецъ и можетъ быть извлекаемо изъ послѣдняго съ выгодою, даже если количество его не болѣе 0,01%. Металлическій свинецъ затѣмъ сплавляютъ и даютъ ему медленно охлаждаться. При охлажденіи выкристаллизовывается сначала чистый свинецъ, а въ жидкомъ - остается болѣе легкоплавкій сплавъ свинца съ серебромъ. Кристаллы чистаго свинца выгораютъ, а со сплавомъ повторяютъ операцію, пока въ немъ не получится 1% серебра. Эту операцію называютъ пattинсонированіемъ. Обогащенный серебромъ сплавъ затѣмъ подвергаютъ купеляціи (прокаливанію) т.е. его сплавляютъ при доступѣ воздуха въ пламенныхъ печахъ, подъ которыхъ состоитъ изъ весьма пористой массы, приготовляемой изъ смѣси костяной и древесной золы. Тогда свинецъ окисля-

стая въ окись свинца или центъ, который, будучи легко-плавкимъ, всасывается пористою костелью; серебро же, неспособное окисляться при накаливаніи, остается на поду въ металлическомъ состояніи. Встрѣчаемое въ обращеніи серебро никогда не бываетъ чисто; для полученія химически чистаго серебра, обыкновенное серебро растворяютъ въ азотной кислотѣ и изъ получаемой соли осаждаютъ соляной кислотой хлористое серебро:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3.$$

Послѣднее цинкомъ возстановляютъ разными способами: или сплавляя съ углекатровою солью, или же перемѣшивая съ водою и цинкомъ, причемъ серебро получается въ видѣ темносѣраго порошка.

Серебро представляетъ чисто-бѣлый, весьма блестящій металлъ, съ уд. вѣсомъ 10,5. Оно довольно мягко, тягуче и кристаллизуется въ правильномъ октаэдрѣ; оно плавится при 954° и превращается въ пламени горючаго газа въ зеленый паръ; оно не окисляется и потому принадлежитъ къ благороднымъ металламъ; при дѣйствіи озона оно покрывается тонкимъ слоемъ перекиси. Въ сплавленномъ состояніи серебро погло-

часть 22 объема кислорода, не соединяясь с ними однако химически: при остывании кислород снова выделяется. С галлоидами серебро непосредственно соединяется; в сероводород оно чернеет, покрываясь слоем черного сернистого серебра. Действием HCl оно покрывается слоем хлористого серебра. При кипячении с крепкой серной кислотой образуются сернисто-серебряная соль и сернистый ангидрид:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Слабая азотная кислота на холоду растворяет серебро. Серебро употребляется в виде сплава с Cu, придающей ему большую твердость.

С кислородом оно дает три степени окисления, из которых окись серебра дает соли.

Окись серебра, Ag_2O, выделяется из раствора азотно-серебряной соли едким кали или натром, в виде темнобурого, аморфного осадка. Она слегка растворима в воде и окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет. При накаливании до 250° окись распадается на серебро и кислород; водородом окись серебра восстановляется уже при 100°. Гидрата окиси серебра не существует. Если раствор

свѣже-осажденной окиси серебра выпарить въ крѣпкомъ аммiакѣ, то выдѣляются черные кристаллы, состава Ag_2O+2NH_3, которые въ сухомъ состоянiи при малѣйшемъ прикосновенiи, весьма сильно взрываютъ.

Закись серебра, Ag_4O, или квадратная окись получается накаливанiемъ лимонно-серебряной соли; это есть черный, весьма непостоянный порошекъ, который легко разлагается на окись и Ag.

Перекись серебра, AgO, образуется, если пропускать озонъ черезъ серебро или окись его; или же при разложенiи раствора азотносеребряной соли гальваническимъ токомъ. Она образуетъ черные блестящiе октаэдры и разлагается при 100° на O и Ag_2O.

Хлористое серебро, $AgCl$, въ природномъ состоянiи образуетъ роговое серебро, кристаллизующееся въ правильныхъ октаэдрахъ. Въ видѣ бѣлаго, аморфнаго творожистаго осадка, оно выдѣляется изъ растворовъ серебряныхъ солей, дѣйствiемъ HCl или растворимыхъ хлористыхъ металловъ. Осадокъ плавится при 451° въ жидкость, застывающую въ роговидную массу. Хлористое серебро не растворяется въ кислотахъ; оно нѣсколько растворимо въ растворѣ

хлористаго натрія и весьма легко растворяется въ амміакъ, въ синеродистомъ каліи и въ сѣрноватистонатріевой соли. Изъ амміачнаго раствора оно кристаллизуется большими правильными октаедрами. Сухое хлористое серебро поглощаетъ 10% амміачнаго газа, образуя съ нимъ соединеніе $2AgCl + 3NH_3$, которое уже при 38° теряетъ весь амміакъ.

Бромистое серебро, $AgBr$, осаждается бромисто-водородной кислотой или растворимыми бромистыми металлами въ видѣ желтоватаго осадка, вполнѣ похожаго на хлористое серебро; оно только труднѣе растворяется въ амміакѣ. При нагрѣваніи въ струѣ хлора оно превращается въ хлористое серебро.

Іодистое серебро, AgJ, желтаго цвѣта и нерастворимо въ амміакѣ. Будучи расплавлено, оно сначала застываетъ въ правильные кристаллы, которые постепенно превращаются въ гексагональные; если ихъ нагрѣть до 146°, то они мгновенно превращаются въ правильные.

Бромистое, хлористое и іодистое серебро дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, а также другихъ химически дѣйствующихъ лучей весьма скоро окрашиваются, сначала

въ фіолетовый, а затѣмъ въ черный цвѣтъ, при чемъ, вѣроятно, образуются соединенія $Ag_2 J$. Въ такомъ измѣненномъ состояніи эти вещества обладаютъ способностью фиксировать въ себѣ металлическое серебро въ мелко раздробленномъ состояніи; - на этомъ основано употребленіе ихъ въ фотографіи

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

ется адскимъ камнемъ или лапписомъ. При раствореніи дѣльнаго серебра получается азотносеребряная соль и азотномѣдная. Для раздѣленія ихъ сплавляютъ смѣсь при температурѣ темнокраснаго каленія, при чемъ мѣдная соль разлагается на окись мѣди, а серебряная соль остается не измѣненной.

Сѣрно-серебряная соль, Ag_2SO_4, получается растворе-ніемъ серебра въ горячей сѣрной кислотѣ; трудно растворима въ водѣ; образуетъ небольшіе ромбическіе кристаллы.

Сѣрнистое серебро, Ag_2S, въ природномъ состояніи образуетъ серебряный блескъ, кристаллизующійся правильными октаэдрами, окрашенными въ черный цвѣтъ. Осаждая серебряную соль сѣроводородомъ, ее получаютъ въ видѣ чернаго аморфнаго осадка.

При осторожномъ накаливаніи на воздухѣ, оно переходитъ въ Ag_2SO_4. Оно не растворимо въ водѣ и амміакѣ и довольно трудно въ азотной кислотѣ.

Серебреніе производится обыкновенно или огненнымъ, или гальваническимъ путемъ. При серебреніи огнемъ предметъ покрываютъ серебряной амальгамой и накаливаютъ въ печи. Ртуть возгоняется

а матовую серебряную поверхность полируютъ.
Серебреніе гальваническимъ путемъ·вытѣснило почти всѣ другіе способы. Оно основано на гальваническомъ разложеніи раствора двойной синеродистой соли, $AgCy + KCy$, при чемъ серебро выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ, на соединенномъ съ электродомъ металлическихъ поверхностяхъ.
Для серебренія стекла его покрываютъ слоемъ амміачнаго раствора серебра, смѣшаннаго съ органическими веществами, способными возстановлять серебро. При опредѣленныхъ условіяхъ температуры и разбавленія, выдѣляемое серебро отлагается на стеклѣ равномѣрнымъ слоемъ.
Серебро характеризуется въ растворимыхъ солях способностью осаждаться галлоидными кислотами и солями; Металлическое серебро изъ солей своихъ вытѣсняется Zn, Fe, Cu и Hg.

Золото (Au = 196)

Золото встрѣчается въ природѣ почти исключительно въ металлическомъ состояніи, вкрапленномъ въ нѣкоторыхъ кварцевыхъ горныхъ породахъ. Раздробленіемъ и разламываніемъ ихъ и образовавшееся золото-

носныя отложенія или розсыпи. Въ небольшомъ количествѣ золото находится въ пескѣ почти всѣхъ рѣкъ; въ соединеніи съ теллуромъ образуетъ минералъ сильванитъ. Слѣды золота встрѣчаются почти во всѣхъ желѣзныхъ колчеданахъ и во многихъ свинцовыхъ рудахъ. Добываніе золота производится промываніемъ текучей водой раздробленныхъ кварцевыхъ городъ, при чемъ мелкія частицы уносятся, а крупинки золота остаются на мѣстѣ. Самородное золото почти всегда содержитъ Ag, а иногда и Cu, и Pb. Для отдѣленія Ag металлъ обыкновенно кипятятъ съ азотной или крѣпкой H_2SO_4, при чемъ Ag растворяется, а Au остается нетронутымъ. Отдѣленіе Ag сѣрною кислотою только тогда бываетъ полное, когда Ag преобладаетъ въ сплавѣ; иначе часть Ag остается при золотѣ. Поэтому къ небогатымъ серебромъ сплавамъ прибавляютъ столько серебра, чтобы оно составляло около 0,75 по вѣсу сплава. Отъ Cu и Pb золото отдѣляется купелированіемъ. Чистое Au мягко, имѣетъ ярко-желтый цвѣтъ съ удѣльнымъ вѣсомъ 19,32. Изъ всѣхъ металловъ оно наиболѣе ковко и тягуче; тонкіе золотые листочки просвѣ-

чиваютъ зеленымъ цвѣтомъ. Оно плавится около 1035°. Дѣйствіемъ кислорода не измѣняется; кислоты такъ же не дѣйствуютъ; только смѣсь крѣпкой HCl и HNO_3 растворяетъ золото съ образованіемъ $AuCl_3$; такъ же дѣйствуетъ и свободный Cl. Изъ этихъ растворовъ Au выдѣляется почти всѣми металлами и весьма многими возстановляющими веществами въ видѣ темнобураго порошка или кристаллическихъ блестокъ. По величинѣ атомнаго вѣса Au принадлежитъ къ группѣ Cu и Ag; съ другой стороны оно составляетъ переходъ отъ Pt къ Hg. Этими двоякими отношеніями до значительной степени опредѣляется его характеръ. Подобно Cu и Ag золото образуетъ соединенія типа AgX, называемыя закисными. Кромѣ этого оно даетъ еще окисныя соединенія типа AuX_3, гдѣ оно является трехъэквивалентнымъ кислотнымъ; гидроокись золота, $Au(HO)_3$ образуетъ соли только съ основаніями.

Однохлористое золото, AuCl, образуется нагрѣваніемъ трехлористаго золота до 180°, представляетъ бѣлый, нерастворимый въ водѣ порошокъ. При накаливаніи оно распадается на Au и Cl; при

кипяченіи съ водой разлагается на $AuCl_3$ и Au_2

Іодистое золото, AuJ, выдѣляется въ видѣ зеле-
наго порошка при дѣйствіи іодистаго калія на
растворъ трехлористаго золота:

$$AuCl_3 + 3KJ = AuJ + J_2 + 3KCl.$$

При нагрѣваніи оно распадается на Au и J. Если
окись золота или сѣрнистое золото растворять въ
KCy, то получается растворъ двойной соли $AuCy + KCy$,
которая кристаллизуется большими безцвѣтными
призмами, легко растворимыми въ H_2O. Изъ этого
соединенія многими металлами, а также и галь-
ваническимъ токомъ выдѣляется металлическое
золото, а потому эта соль и служитъ для золоче-
нія, которое вытѣснило всѣ прочіе способы.

Закись золота, AuO, получается при дѣйствіи
KHO на $AuCl$ въ видѣ фіолетоваго порошка; при
250° оно разлагается на Au и O.

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

воздухъ. Окисель растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.
$AuCl_3$ образуетъ солеобразными хлористыми металлами двойныя, хорошо кристаллизующіяся соли, напримѣръ: $AuCl_3 + NH_4Cl + H_2O$. Если растворъ золота нагрѣвать съ окисью магнія, то получается бурый осадокъ, изъ котораго крѣпкая азотная кислота извлекаетъ всю магнезію, оставляя окись золота, Au_2O_3, которая уже при 250° разлагается на Ои Аи. Если полученный такимъ образомъ (т.е. окисью магнія) осадокъ обработать не крѣпкой, но разведенной кислотой, то остается гидратъ окиси золота, $Au(HO)_3$, въ видѣ желтокраснаго порошка. Какъ окись, такъ и гидратъ нерастворимы въ водѣ и кислотахъ, но, обладая кислотными свойствами, съ щелочами даютъ растворимыя соли, поэтому гидратъ окиси золота называютъ золотой кислотой. Соли этой кислоты называются ауратами.

Ауратъ калія, $KAuO_2 + 3H_2O$, кристаллизуется изъ раствора въ видѣ свѣтло-желтыхъ иглъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Изъ этого раствора многія соли осаждаютъ соотвѣтствующіе аураты.

Сѣрнистое золото, Au_2S_3, осаждается изъ раство-

ровъ золота отъ прибавленія въ видѣ темнобураго осадка. Онъ растворяется въ щелочныхъ металлахъ, образуя съ ними сульфосоли. Если къ раствору хлорнаго золота прибавить растворъ $SnCl_2$ то при опредѣленныхъ условіяхъ, получается пурпуровый осадокъ, называемый Кассіевымъ пурпуромъ, который употребляется въ живописи по стеклу и фарфору. Если окись золота облить амміакомъ, то получается бурый порошекъ, который, будучи высушенъ, при нагрѣваніи и отъ удара весьма сильно взрываетъ; это такъ называемое гремучее золото.

Платина (Pt = 194)

Кованая платина имѣетъ стально-бѣлый цвѣтъ съ удѣльнымъ вѣсомъ = 21,4. Она весьма ковка, тянется и даетъ тонкіе листы и проволоку. Она плавится въ пламени гремучаго газа и нѣсколько улетучивается. Сплавленная платина поглощаетъ O, выдѣляющійся при охлажденіи. Это явленіе происходитъ и при обыкновенной температурѣ; особенно этой способностью отличается платиновая черь или губчатая платина. Первая получается въ видѣ весьма мелкаго темнаго порошка, если растворъ хлорной платины

нагрѣвать съ содой и сажаромъ. Губчатая платина получается накаливаніемъ нашатырной платины въ видѣ весьма пористой массы. Кислотами платина не измѣняется; она растворяется только въ кислотахъ, выдѣляющихъ свободный хлоръ (царская водка). Вслѣдствіе этой неизмѣняемости отъ кислотъ, постоянства при накаливаніи и тугоплавкости, платина служитъ незамѣнимымъ матеріаломъ для изготовленія химическихъ приборовъ.

Щелочи, сѣрнистыя и синеродистыя соединенія разъѣдаютъ платину при краснокаленомъ жарѣ. Съ P, As, Bi и со многими тяжелыми металлами платина образуетъ легкоплавкіе сплавы.

Платина образуетъ соединенія закиси и окиси; въ первыхъ она обнаруживаетъ болѣе основной, въ послѣднихъ болѣе кислотный характеръ.

Хлорная платина, $PtCl_4$, образуется при растваореніи Pt въ царской водкѣ и по испареніи раствора получается въ видѣ красно-бурой кристаллической массы, расплывающейся на воздухѣ. Съ хлористымъ каліемъ и аммоніемъ она образуетъ двойныя соли, называемыя хлороплатинатами, которыя въ

будут растворяться трудно, поэтому при смешении растворов они тотчас же образуются в виде желтых кристаллических осадков. Такия нерастворимыя соли платина дает с Cs и Rb, а также и с Tl, - соль же Na растворима. При 200° $PtCl_4$ распадается на $PtCl_2$ и Cl_2.

Если к раствору хлорной платины прибавить $Na(HO)$, а затем пересытить ее уксусной кислотой, то выделяется красно-бурый осадок гидрата окиси платины $Pt(HO)_4$. Он легко растворяется в разведенных кислотах и в едких щелочах, образуя с ними соли. Водная окись платины обладает и кислотным характером (платиновая кислота); для получения из солей смачивают платину с едким кали. Сероводород из раствора $PtCl_4$ осаждает черную двусернистую платину, PtS_2; она растворяется в сернистых щелочах, образуя с ними сульфосоли.

Хлористая платина, $PtCl_2$, получается при накаливании хлорной платины до 200° в виде зеленого порошка. С хлористыми щелочами она образует легко растворимыя двойныя.

соли, напримѣръ: $PtCl_2 + 2NaCl$

При нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали она превращается въ нитратъ закиси платины, $Pt(NO_3)_2$

Конецъ.

Издатель

Л. К. Лейхманъ.

