37/4

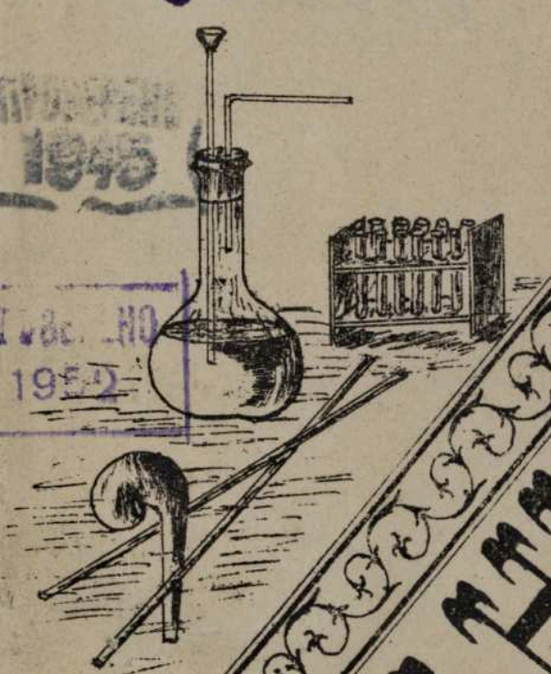
И.Т.У.

А.КОЛЛИ.

1/1/135

Часть I

Провер. 1935



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

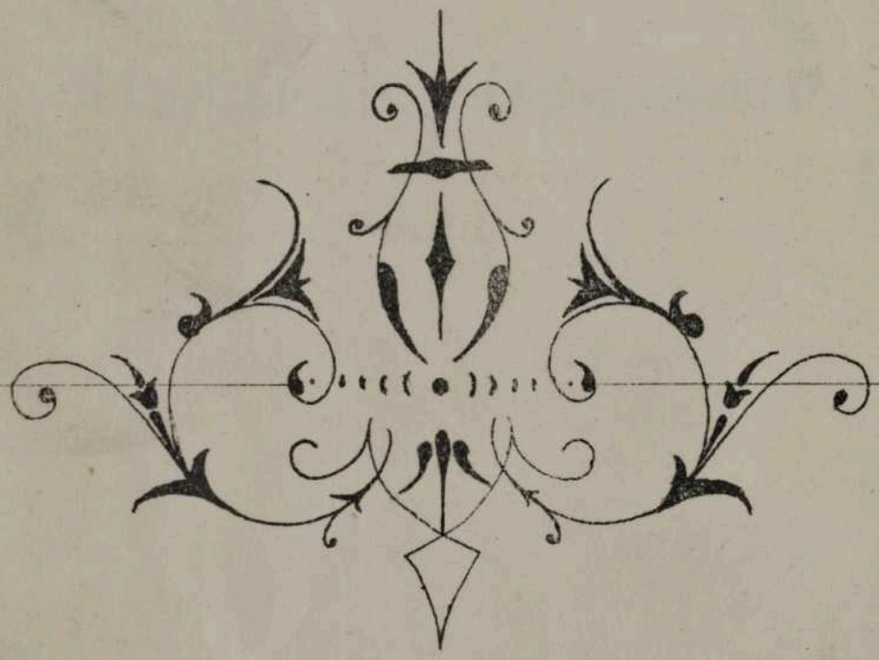
189 8/9 ак.г.

КУРСЪ I

МЕТАЛЛОИДЫ

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧИЛИЩЕ — БИБЛИОТЕКА

Изданіе разрѣшаю



И.Т.У.

А. КОЛЛИ.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

ЧАСТЬ I

МЕТАЛЛОИДЫ.

I Введеніе.

Всѣ естественныя науки, занимающіяся изученіемъ явленій тѣлъ въ окружающей насъ природѣ, подраздѣляются на науки описательныя и на науки физическія или преобразительныя. Первыя занимаются изученіемъ внѣшняго и внутренняго вида тѣлъ и классификаціей ихъ по ихъ сходственнымъ и отличительнымъ признакамъ; къ нимъ принадлежатъ: Ботаника, Зоологія и др. Вторыя занимаются изученіемъ различныхъ явленій природы, законовъ, по которымъ эти явленія происходятъ, и причинъ, обусловливающихъ ихъ происхожденіе; къ нимъ принадлежатъ науки: физика и химія, различающіяся между собою лишь природою тѣхъ явленій, которыми онѣ занимаются. Всѣ-же явленія можно раздѣлить на двѣ категоріи. Къ первой категоріи относятся такія явленія, по окончаніи которыхъ вещество,

*) общихъ свойствъ и

„Металлоиды"

Будучи поставлено въ первонаачальныя условія, не пріобрѣтаетъ новыхъ свойствъ; другими словами въ явленіяхъ этой категоріи происходитъ измѣненіе внѣшняго вида вещества безъ измѣненія внутренняго его состава, безъ измѣненія его природы. Такъ напр., вода при замерзаніи хотя и пріобрѣтаетъ новыя свойства, но, будучи по окончаніи явленія приведена вновь въ первонаачальное, жидкое состояніе, остается такимъ-же веществомъ, съ тѣмъ-же внутреннимъ составомъ, какимъ была и до начала явленія. Такого рода явленія называются явленіями физическими, и ими занимается физика. Вторая категорія явленій характеризуется тѣмъ, что здѣсь по прекращеніи явленія вещество пріобрѣтаетъ новыя свойства, которыя и не теряетъ уже, будучи поставлено въ первонаачальныя условія; иначе говоря, явленія этой категоріи сопровождаются измѣненіемъ внутренняго состава вещества. Такія явленія называются явленіями химическими, и они-то и служатъ предметомъ изученія нашей науки - Химіи.

Приведемъ примѣръ химическаго явленія.

Всѣмъ извѣстно вещество-фосфоръ, представляющее собою тѣло твердое, полупрозрачное, нерастворимое въ водѣ, въ высшей степени ядовитое и весьма горючее. Сами мы накрѣмъ фосфоръ, приблизивъ къ нему пламя газовой го-рѣлки, то онъ загорается и горитъ ярким пламенемъ, отдѣляя въ изобиліи бѣлый дымъ, который мы можемъ собрать, заставляя его осѣсть на охлажденныхъ стѣнкахъ колбы. Мы получимъ тогда бѣлое, порошкообразное вещество, свойства котораго по изслѣдованіи оказываются совершенно противоположными свойствамъ первоначально взятаго фосфора: оно неядовито, некорюче, отлично растворяется въ водѣ. Это вещество носитъ въ химіи названіе фосфорнаго ангидрида и представляетъ собою соединеніе фосфора съ кислородомъ. Такимъ образомъ по окончаніи явленія мы получили здѣсь совершенно иное вещество, съ совершенно другими свойствами, чѣмъ данное, и если теперь мы и приведемъ его въ прежнія условія, т.е. сообщимъ ему первоначальную температуру, то прежняго фосфора мы уже не получимъ.

Но не во всѣхъ химическихъ явленіяхъ можно такъ наглядно удостовѣриться

исчезнет вещества тела, как в опыте с фосфором. Есть такия химическия явления, при которых вещество по-видимому вовсе исчезает, примером чего может служить кажущееся исчезновение зажженной свечи. Но и для явлений такого рода можно показать опытом, что и здесь вещество не уничтожается, а лишь изменяется в своем составе таким образом, что становится невидимым, перестает поражать наше зрение. Этого можно достигнуть, заставляя гореть свечу в приборе, который представлен на Рис. №1. - Свеча a помещается в стеклянном сосуде b, соединяющемся гуттаперчевой трубкой d с цилиндрическим сосудом I, называемым газометром, и колончатой трубкой c с трубкой k, изогнутой в форме буквы U. - Так как для того, чтобы горение совершалось, необходимо присутствие кислорода воздуха, то этот последний проникается в сосуд b из газометра I по трубке d; продукты же горения свечи уходят из сосуда b по трубке k. Трубка k наполняется кусками поташа, вещества, обладающаго свойством поглощать продукты горения некоторых тел, между прочим и свечи.

Весь снаряд, такимъ образомъ составленный, прикрепляется къ коромыслу весовъ и уравновѣшивается. Тогда, если вынуть быстро пробку, къ которой прикреплена свѣча, зажечь свѣчу и снова быстро вставить пробку на прежнее мѣсто, то спустя нѣкоторое время мы замѣтимъ, что снарядъ со свѣчей поднимется, слѣдовательно, какъ-бы сдѣлается легче. Но это происходитъ лишь вслѣдствіе тяги воздуха около сосуда в, образующейся отъ нагрѣванія пламени. По мѣрѣ-же продолженія опыта чашка съ приборомъ станетъ замѣтно опускаться. Отсюда видимъ, что вещество свѣчи при горѣніи не исчезаетъ, а напротивъ присоединяетъ къ себѣ нѣчто изъ воздуха. Оказывается, что оно присоединяетъ къ себѣ кислородъ, отчего получается вода и углекислый газъ, которые и поглощаются щелочнымъ патрономъ въ трубкѣ к. Итакъ, и здѣсь вмѣсто вещества свѣчи получилось вещество, совсѣмъ не похожее на него по внутреннему своему составу, т.е. мы имѣемъ здѣсь дѣло съ явленіемъ химическимъ.

Точно также, если-бы мы взвѣсили продукты горѣнія фосфора, то опять получили-бы подтвержденіе того, что

фосфоръ не только не испаряется при горѣніи, но даже увеличивается по вѣсу: фосфорный ангидридъ оказался-бы тяжелѣе взятаго фосфора.

Для равнообразія опытовъ возьмемъ еще порошокъ желто-краснаго цвѣта, называемый краснаго окисью ртути, заключимъ его въ пробирку (трубку, запаянную съ одного конца) и станемъ накаливать. По мѣрѣ накаливанія порошокъ будетъ испаряться; а на холодныхъ частяхъ пробирки будетъ появляться сѣрый налетъ, который, какъ легко убѣдиться въ этомъ, представляетъ чистую металлическую ртуть въ мелко-раздробленномъ видѣ. Если взвѣсимъ приборъ до и послѣ опыта, то увидимъ, что во второмъ случаѣ вѣсъ меньше. Причина этого лежитъ въ томъ обстоятельствѣ, что окись ртути при накаливаніи выдѣляетъ соединенный съ ней кислородъ, въ чемъ легко убѣдиться, вдувая атмосферу въ пробирку и замѣчая, что она стала иною, чѣмъ окружающій воздухъ: такъ, тлѣющая лучина, помѣщенная въ ней, вспыхиваетъ яркимъ пламенемъ.

Взвѣшивая во всѣхъ трехъ случаяхъ тѣла, подвергающіяся испытанію, и

тѣла, полученныя послѣ операціи, мы находимъ между ними нѣкоторую зависимость: такъ, вѣсъ фосфорнаго ангидрида равенъ суммѣ вѣсовъ фосфора и кислорода, поступающаго изъ воздуха; вѣсъ окиси ртути равенъ суммѣ вѣсовъ ртути и кислорода, вѣсъ продуктовъ горѣнія свѣчи равенъ вѣсу сгорѣвшаго вещества свѣчи + вѣсъ кислорода, поступающаго изъ воздуха. Эти опыты обнаруживаютъ передъ нами одинъ самый основной законъ, управляющій химическими превращеніями – „законъ вѣчности вещества" или „законъ сохраненія вещества", который гласитъ, 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."

Доказательство этого закона принадлежитъ великому преобразователю химіи, жившему во 2-й половинѣ прошлаго вѣка, французскому ученому Лавуазье, который первый ввелъ изслѣдованія помощью вѣсовъ.

Зная этотъ законъ, можно всякое химическое взаимодѣйствіе выразить уравненіемъ:

$$A + B + C + \ldots = A_1 + B_1 + C_1 + \ldots,$$

въ которомъ первая половина представляетъ всѣ взятыя тѣла, а вторая всѣ тѣла, полученныя послѣ взаимодѣйствія.

Реакціи. Всякое химическое явленіе на условномъ языкѣ химіи принято называть „реакціей."(x) Реакціи бываютъ трояkаго характера, трехъ главныхъ категорій. Къ первой категоріи реакцій относятся реакціи соединенія, когда изъ двухъ или нѣсколькихъ веществъ, участвующихъ въ реакціи, получается одно; примѣръ: горѣніе фосфора въ воздухѣ. Ко второй категоріи реакцій относятся реакціи разложенія, когда изъ одного вещества получаются два или болѣе; примѣръ: разложеніе окиси ртути на ртуть и кислородъ. Третья категорія реакцій представляетъ реакціи замѣщенія или двойного обмѣна, когда число дѣйствующихъ тѣлъ остается безъ измѣненія, а реакція все-таки происходитъ. Для

(x) Какъ слово „реакція", такъ и слово „явленіе" означаютъ какой-либо процессъ; но-реакція есть процессъ химическій, недоступный нашему зрѣнію, явленіе-же процессъ, поражающій наше зрѣніе.-

ужнения себѣ реакцій этой категоріи произведемъ слѣдующій опытъ. Если въ растворъ въ водѣ мѣднаго купороса-жидкость красивой голубой окраски опустимъ желѣзную пластинку, то замѣтимъ, что на пластинкѣ будетъ отлагаться мѣдь, а жидкость начнетъ постепенно терять свой цвѣтъ и черезъ нѣкоторое время станетъ совершенно безцвѣтной. Въ данномъ случаѣ желѣзо замѣщаетъ мѣдь въ растворѣ, а мѣдь въ свою очередь отлагается на желѣзной пластинкѣ. Разсмотримъ подробнѣе эти три категоріи реакцій

Реакціи соединенія.

Какъ мы уже сказали, отличительный характеръ реакцій соединенія состоитъ въ томъ, что изъ двухъ или нѣсколькихъ тѣлъ, участвующихъ въ реакціи, образуется одно новое, со свойствами, отличными отъ свойствъ данныхъ тѣлъ. Причину образованія и существованія такихъ сложныхъ химическихъ соединеній полагаютъ въ скрытой, внутренней энергіи, заключающейся въ тѣлахъ и выражающейся въ способности этихъ тѣлъ соединяться между собою. Эта вну-

тренняя энергія носитъ названіе „химическаго сродства." – При этомъ мы видимъ, что при реакціяхъ соединенія составъ полученнаго тѣла сложнаго состава тѣлъ, участвовавшихъ въ реакціи. И это усложненіе состава не останавливается на первой стадіи. Такъ, хотя къ количеству фосфора, находящагося въ фосфорномъ ангидридѣ, мы не можемъ никакими силами прибавить еще кислорода, иначе говоря, фосфоръ у насъ совершенно насыщенъ кислородомъ, но тѣмъ не менѣе фосфорный ангидридъ не потерялъ химическаго сродства: онъ можетъ еще соединяться съ другими тѣлами. Такъ, онъ жадно соединяется съ водой: если мы будемъ бросать фосфорный ангидридъ въ воду, то онъ такъ энергично соединяется съ этой послѣдней, что выпитая шипѣніе, какъ-бы отъ погруженія въ воду раскаленнаго желѣза, и замѣчается повышеніе температуры. Но и въ полученномъ веществѣ – фосфорной кислотѣ – химическое сродство еще не насыщено: эта кислота въ свою очередь можетъ соединяться еще съ амміакомъ (газообразное тѣло, растворъ котораго въ водѣ извѣстенъ подъ названіемъ „нашатырнаго

сигнта"). Соединеніе фосфорной кислоты съ амміакомъ, называемое „фосфорно-амміачною солью", въ свою очередь способно присоединять 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 при этомъ замѣчается слѣдующее обстоятельство: чѣмъ сложное сдѣлается составъ вещества, тѣмъ оно становится менѣе прочно. Такъ, фосфорный ангидридъ, вещество, состоящее изъ фосфора и кислорода, есть вещество крайне прочное, неразлагающееся на составныя части при самомъ сильномъ накаливаніи. Слѣдующее соединеніе - фосфорная кислота, состоящая изъ трехъ веществъ - фосфора, кислорода и воды, уже менѣе прочно и при нагрѣваніи легко отдаетъ $^2/_3$ воды. Изъ слѣдующихъ соединеній, еще болѣе сложныхъ по составу, чѣмъ предыдущія, амміакъ и вода очень легко выдѣляются. Изъ ряда подобныхъ наблюденій вытекаетъ, что чѣмъ сложнѣе вещество, тѣмъ оно менѣе прочно. Напр., органическія соединенія суть наиболѣе

сложныя соединенія; они-же и самыя непрочныя; такъ, бѣлковыя вещества, входящія въ составъ нашего тѣла, разлагаются весьма легко: яичный бѣлокъ, могущій служить типомъ этихъ веществъ, свертывается уже при 70° и измѣняетъ свои свойства.

Въ связи съ уменьшеніемъ прочности тѣлъ по мѣрѣ усложненія ихъ состава замѣчается уменьшеніе количества выдѣляющагося при реакціи соединенія тепла. Вообще всѣ реакціи соединенія сопровождаются выдѣленіемъ тепла. Такъ, при соединеніи фосфора съ кислородомъ выдѣляется такое количество тепла, что твердыя частицы фосфора накаливаются и даютъ сильный свѣтъ. При соединеніи фосфорнаго ангидрида съ водой выдѣляется также значительное количество тепла, но меньшее, чѣмъ при горѣніи фосфора. Сопоставляя съ этимъ то обстоятельство, что фосфорный ангидридъ прочнее фосфорной кислоты, мы можемъ сказать, что до нѣкоторой степени „количество тепла, выдѣляющагося при образованіи какого-либо соединенія, можетъ служить мѣриломъ химическаго сродства составныхъ его частей."

Реакціи разложенія.

Къ реакціямъ разложенія, какъ мы уже видѣли, относится явленіе съ красной окисью ртути, гдѣ одно вещество разлагается на два - ртуть и кислородъ; вообще реакціями разложенія называются такія химическія явленія, гдѣ сложное тѣло разлагается на составныя части. Разсмотримъ одну изъ такихъ реакцій. Возьмемъ минералъ малахитъ (мѣдная руда $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ зеленоватаго цвѣта) и подвергнемъ его накаливанію въ приборѣ, состоящемъ изъ широкой, запаянной на одномъ концѣ трубки А изъ тугоплавкаго стекла съ расширеніемъ посерединѣ. (Рис. № 2). Спустя нѣкоторое время мы замѣтимъ, что малахитъ начнетъ разлагаться (на что указываетъ измѣненіе его цвѣта изъ зеленаго въ бурый) на свои составныя части: воду, которая будетъ стекать по наклонной трубкѣ с въ гарникъ В, и газъ-угольный ангидридъ, который соберется въ колбѣ к, наполненной водой и опрокинутой въ водяную ванну. Когда весь малахитъ разложится, на что укажетъ намъ прекращеніе выдѣленія пузырьковъ газа, то мы на его мѣсто най-

дель въ трубку черную массу - окись
мѣди (соединеніе мѣди съ кислородомъ.)
Такимъ образомъ малахитъ представ-
ляетъ собою соединеніе воды, окиси мѣ-
ди и угольнаго ангидрида или, какъ его
вообще называютъ, углекислоты.
Продукты разложенія малахита въ
свою очередь суть тѣла сложныя и так-
же могутъ быть разложены на состав-
ныя части. Но для этого нагрѣванія,
даваемаго пламенемъ газовой горѣлки,
оказывается уже недостаточнымъ;
такъ, вода лишь подъ дѣйствіемъ га-
льваническаго тока, дающаго, какъ из-
вѣстно, очень высокую температуру,
разлагается на водородъ и кислородъ.
Что же касается до окиси мѣди и уг-
-кислоты, то разложеніе ихъ на состав-
ныя части никакимъ нагрѣваніемъ дос-
тичь невозможно, и для разложенія
этихъ тѣлъ мы должны будемъ упот-
-ребить другой пріемъ. Обыкновенно въ
такихъ случаяхъ употребляютъ пріемъ,
имѣющій въ основаніи слѣдующее: на
данное сложное тѣло дѣйствуютъ
другимъ тѣломъ, имѣющимъ къ
одной изъ составныхъ частей даннаго
тѣла бо́льшее сродство, чѣмъ сродст
во этой части къ оставшимся состав-

ными частями тела. Так, в данном случае для разложения окиси меди мы подействуем на нее водородом, имеющим большее сродство к кислороду, чем медь. Разложение это достигается в приборе, изображенном на рис. № 3. В шарике А находится окись меди. Пропуская водород, получаемый в приборе В, над окисью меди, мы достигнем того, что весь кислород окиси меди соединится с водородом, образуя воду, которая соберется в двугорлой колбе С; вместо-же окиси меди получится чистая металлическая медь, в чем легко убедиться, проведя по ней напильником (получается характерный блеск и цвет меди.) Итак, мы приходим к заключению, что окись меди состоит из кислорода и меди.

14/11/35

Библиотека Московского Высшего Технического Училища

Разлагая затем третью составную часть малахита - угольный ангидрид, мы увидим, что составные части этого последнего суть кислород и уголь или, как он называется на химическом языке, углерод. Разложение это достигается следующим образом: колбу А с угольным ангидридом (Рис. № 4) закрывают пробкой, сквозь которую пропущена трубка с воронкой на конце. В во

Библиотека. Имени Н. Баумана

рюнку наливается вода, которая и вытесняетъ угольный ангидридъ изъ колбы по трубкѣ k съ расширеніемъ c, гдѣ помѣщается кусочекъ металла калія. Сѣчка подогрѣтый калій, лишь только коснется его струя угольнаго ангидрида, загорается ослѣпительнымъ бѣлымъ пламенемъ. По окончаніи горѣнія на мѣстѣ калія получается масса чернаго цвѣта и бѣлый налетъ на стѣнкахъ трубки. Этотъ бѣлый налетъ представляетъ собою соединеніе калія съ отнятымъ имъ у угольнаго ангидрида кислородомъ, такъ называемую окись калія; черная-же масса есть уголь. Ярлыкъ погруженіи трубки c въ воду бѣлый налетъ растворяется въ водѣ, и остается только уголь, который и плаваетъ въ водѣ въ видѣ черныхъ хлопьевъ.

Но не всѣ тѣла представляютъ изъ себя соединеніе нѣсколькихъ веществъ. Такъ, если-бы мы попытались разложить полученныя послѣ нашихъ опытовъ тѣла - углеродъ, кислородъ и мѣдь, то мы убѣдились-бы, что никакими извѣстными намъ до сихъ поръ способами этого сдѣлать невозможно. Вообще, разлагая какія-бы то ни было сложныя тѣла, мы въ концѣ концовъ наткнемся на та-

кія тѣла, которыхъ мы не будемъ въ состояніи уже разложить. Эти тѣла извѣстны въ химіи подъ названіемъ „элементарныхъ, простыхъ тѣлъ" или „элементовъ". Ихъ извѣстно, сравнительно, очень немного, около 70. Мы говоримъ „около" потому, что во 1-хъ, относительно нѣкоторыхъ изъ элементовъ есть сомнѣніе, что они, дѣйствительно, суть тѣла простыя, такъ какъ есть вѣроятность предполагать, что съ введеніемъ въ науку новыхъ, болѣе точныхъ пріемовъ анализа, они могутъ быть разложены, т. е. ихъ придется считать тѣлами сложными, а во 2-хъ, можетъ случиться, что современемъ будутъ открыты новые элементы. - Изъ сочетанія этого небольшого числа элементовъ и состоятъ всѣ сложныя тѣла въ природѣ.

Для удобства и краткости элементы въ химіи принято обозначать начальными буквами ихъ латинскихъ названій. Такъ напр., водородъ обозначается буквой H (Hydrogenium), кислородъ - O (Oxigenium), азотъ - N (Nitrogenium) и т. д. Если-же первыя буквы названій элементовъ одинаковы, напр., углеродъ C (Carbonum) и мѣдь (Cuprum), то ихъ

обозначают начальной буквой, присоединяя к ней первую гласную или согласную. Ртуть в отличіе от углерода обозначается Hg, ртуть (Hydrargyrum) - от водорода через Hg. Химическія же соединенія нескольких элементов обозначаются обыкновенно знаками этих элементов, поставленными рядом. Так, извѣстное уже нам соединеніе - угольный ангидрид, состоящій изъ углерода и кислорода, обозначается через CO; вода обозначается HO и т. д. Но, как мы вскорѣ увидим, эти обозначенія не совсѣм вѣрны. Для буквеннаго выраженія какого-либо соединенія требуется знать еще отношеніе количествъ вступающих между собою въ соединеніе элементов. Такія буквенныя выраженія называются на химическом языкѣ „формулами."

Условія образованія химических соединеній и отличіе их от механических смѣсей.

Разсмотримъ сначала условія, при которых проявляется химическое сродст-

во, т.е. та сила, благодаря которой изъ нѣсколькихъ веществъ получается одно, отличающееся отъ первонахальныхъ внутреннимъ составомъ; или, иначе говоря, благодаря которой получается химическое соединеніе, а затѣмъ укажемъ на разницу, существующую между химическими соединеніями и обыкновенными механическими смѣсями.

Первымъ условіемъ проявленія химическаго сродства является тѣсное соприкосновеніе реагирующихъ тѣлъ, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что химическое сродство есть сила частичная и, слѣдов., можетъ дѣйствовать только на очень близкомъ разстояніи. Отсюда мы заключаемъ, что все производящее или способствующее болѣе тѣсному соприкосновенію, должно способствовать и успѣшному ходу реакціи. Такое тѣсное соприкосновеніе для твердыхъ тѣлъ обыкновенно достигается тѣмъ, что ихъ переводятъ въ жидкое состояніе или сплавленіемъ, или раствореніемъ въ какомъ-либо растворителѣ, вслѣдствіе чего ослабляется сцѣпленіе частицъ.

Кромѣ этого перваго необходимѣйшаго

условія для хода реакціи необходимо еще другое условіе - внѣшнее физическое воз-дѣйствіе, толчекъ, который и производятъ различные агенты. Однимъ изъ важныхъ агентовъ, производящихъ этотъ толчекъ, является теплота, причемъ одни тѣла требуютъ для успѣшнаго хода реакцій между ними значительнаго количества тепла, другія-же довольствуются лишь слабымъ нагрѣваніемъ. - Припомнимъ, напр., реакцію образованія фосфорнаго ангидрида. Для горѣнія фосфора оказывается недостаточнымъ только присутствіе кислорода воздуха, но еще является необходимымъ нагрѣть фосфоръ до извѣстной температу-ры, что мы и дѣлали, подводя къ нему пламя горѣлки. Нагрѣтыя части фосфора, соединяясь съ кислородомъ воздуха, загораются, а развивающаяся при этомъ теплота нагрѣваетъ сосѣднія частицы; эти-же послѣднія въ свою очередь начинаютъ играть роль первыхъ по отношенію къ ближайшимъ къ нимъ, и такимъ образомъ фосфоръ сгораетъ. - Образованіе нѣкоторыхъ соединеній происходитъ также подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, причемъ здѣсь вызы-ваютъ собственно такъ называемые

химическіе лучи - фіолетовые и ультра-фіолетовые. Такъ, если смѣшаемъ хлоръ съ водородомъ въ равныхъ объемахъ въ темнотѣ и затѣмъ полученную смѣсь выставимъ на свѣтъ, то произойдетъ весьма быстрое химическое взаимодѣйствіе между хлоромъ и водородомъ, сопровождаемое взрывомъ, и въ результатѣ получится химическое соединеніе - хлороводородъ.

Подобнаго рода агентомъ служитъ и электричество, такъ какъ оно моментально производитъ высокую температуру. Но всѣ сказанныя условія способствуютъ не только цѣпному ходу реакціи соединенія, но и разложенію сложныхъ тѣлъ на составныя части (реакціямъ разложенія.) Малахитъ разложился нагрѣваніемъ на составныя части: окись мѣди, воду и угольный ангидридъ; вода разлагается гальваническимъ токомъ на водородъ и кислородъ; солнечный свѣтъ разлагаетъ соединенія серебра съ хлоромъ, бромомъ и іодомъ, на чемъ и основано употребленіе этихъ соединеній въ фотографіи. Т. о. теплота въ одно и то-же время служитъ агентомъ, способствующимъ соединенію тѣлъ, и агентомъ, разлагающимъ сложныя тѣла.

Чтобы разъяснить себѣ это двоякое дѣйствіе теплоты, обратимся опять къ реакціи горѣнія фосфора въ воздухѣ. До реакціи имѣемъ твёрдое тѣло-фосфоръ, представляющій изъ себя сплошную массу. Послѣ реакціи имѣемъ фосфорный ангидритъ въ порошкообразномъ видѣ, каждая частица котораго представляетъ собою химическое соединеніе фосфора съ кислородомъ. Здѣсь нагрѣваніе, которому мы подвергаемъ фосфоръ, дѣйствуетъ противъ силы сцѣпленія его частицъ; оно ослабляетъ связь между частицами фосфора и т. о. помогаетъ проявленію химическаго сродства между его частицами и частицами кислорода; разъединяя частицы тѣла, теплота здѣсь дѣйствуетъ съ химическимъ сродствомъ въ одну сторону. - Для объясненія-же разложенія теплотой сложнаго тѣла, замѣтимъ, что теплота, какъ звукъ, свѣтъ, электричество есть движеніе, есть живая сила частицъ. Увеличивая температуру тѣла, мы тѣмъ самымъ увеличиваемъ живую силу его частицъ, ихъ объемъ, увеличиваемъ быстроту и амплитуду колебаній частицъ; и необходимо допустить, что при достаточно сильномъ нагрѣваніи амплитуда

колебанія частицъ настолько увеличится и разстояніе между частицами сдѣлается столь велико, что химическое сродство перестанетъ дѣйствовать; результатомъ этого и явится разложеніе сложнаго тѣла на составныя части.

Обратимся теперь ко второму вопросу, именно къ вопросу о томъ: какъ узнать, произошло-ли химическое соединеніе или нѣтъ, имѣемъ-ли мы простую механическую смѣсь или-же химическое соединеніе Между признаками химическаго соединенія главнѣйшій - однородность. Поясним это на примѣрѣ. - Желѣзо можно получить извѣстнымъ образомъ въ видѣ очень мелкаго порошка, сѣру - также („сѣрный цвѣтъ"). Если смѣшаемъ желѣзо и сѣру, взятые въ такомъ порошко-образномъ видѣ, то получимъ вещество повидимому однородное, темно-сѣраго цвѣта. Но если разсмотримъ эту смѣсь подъ микроскопомъ, то мы легко отличимъ частицы желѣза и частицы сѣры, каждыя въ отдѣльности. Если подѣйствуемъ магнитомъ на эту смѣсь, то можемъ совершенно отдѣлить желѣзо отъ сѣры, т.к. желѣзо притягивается магнитомъ, а сѣра не имѣетъ этого свойства. Или: если

обработаем эту смесь сернистым углеродом, то также можем отделить железо от серы, так как сера растворяется в сернистом углероде, а железо в нем не растворяется. Такую смесь мы называем механической. Совершенно другое мы увидим, если нагреем смесь железа со серой. Тогда по прошествии некоторого времени мы получим порошок черного цвета, не имеющий ни свойств железа, ни свойств серы. Из этого соединения мы не будем уже в состоянии выделить действием растворителя одно тело от другого, не сумеем разложить его на составные части, действуя магнитом; рассматривая его под микроскопом, мы не различим частиц железа от частиц серы; вообще, никакими способами мы не будем в состоянии обнаружить неоднородность состава этого соединения. Это будет химическое соединение железа со серой - сернистое железо. Итак, всякое химическое соединение есть тело однородное.

Второй признак, по которому можно отличить механическую смесь от химического соединения, может служить следующее свойство

механической смеси: всякое тело, входящее въ составъ механической смеси, не теряетъ ни одного изъ своихъ свойствъ и не пріобрѣтаетъ ни одного новаго. — Въ виду указанной особенности механической смѣси, свойства ея вообще бываютъ средними по отношенію къ веществамъ, ее составляющимъ. Такъ, удѣльный вѣсъ смѣси есть среднее ариѳметическое удѣльныхъ вѣсовъ ея составныхъ частей; цвѣтъ смѣси, очевидно, такой средній и т. д. Между тѣмъ химическое соединеніе часто не обладаетъ многими изъ тѣхъ признаковъ, которые для составляющихъ его тѣлъ могли быть даже характерными; и наоборотъ, не менѣе часто случается, что соединеніе пріобрѣтаетъ новыя свойства, часто довольно рѣзкія, которыхъ не было въ составляющихъ его тѣлахъ. Эти измѣненія въ свойствахъ проявляются какъ въ количественныхъ, такъ и въ качественныхъ отношеніяхъ. Приведемъ примѣръ химическимъ соединеніемъ нѣкоторыхъ свойствъ, бывшихъ ранѣе въ составныхъ частяхъ его, можетъ служить вышеприведенный опытъ соединенія серы съ желѣзомъ: магнитъ не притягиваетъ

желѣза, вошедшаго въ химическое соединеніе. Сейчасъ-же мы приведемъ примѣръ, гдѣ, напротивъ, химическое соединеніе пріобрѣтаетъ новыя свойства. Если смѣшаемъ въ темнотѣ въ равныхъ объемахъ два газа: хлоръ желто-зеленаго цвѣта и водородъ - безцвѣтный, то получимъ смѣсь газовъ почти безцвѣтную. Но это будетъ лишь механическая смѣсь. Если-же эту смѣсь мы выставимъ на свѣтъ, то произойдетъ со взрывомъ химическое соединеніе и получится новое тѣло - хлороводородъ - газъ безцвѣтный, который по внѣшнимъ свойствамъ нельзя отличить отъ механической смѣси водорода съ хлоромъ: цвѣтъ, объемъ и плотность у нихъ одинаковы. Какъ въ данномъ случаѣ узнать, получилось-ли химическое соединеніе или механическая смѣсь? Для этого мы воспользуемся вторымъ отличительнымъ чертомъ химическаго соединенія отъ механическаго и отыскиваемъ въ данномъ соединеніи какія-либо свойства, отличныя отъ свойствъ, входящихъ въ него тѣлъ. Воспользуемся неодинаковою растворимостью газовъ въ жидкостяхъ. Извѣстно, что

водорода растворяется в одном объеме воды 0,02 такого-же объема; хлора – 2,5 об. Механической смеси, если б., должно было-бы раствориться в одном объеме воды: (0,02+2,5):2=1,26 об. Между тем оказывается, что хлороводорода раство-ряется в 1 об. воды не 1,26 об., а 450 об. Если б., несомненно, мы имеем здесь дело с химическим соединением.

Законы химических взаи-модействий

1. Закон постоянных отношений или эквивалентности.

До сих пор мы рассматривали химические явления с их качественной стороны. Изучая их со стороны количественной, мы наткнемся на некоторую правильность, закономерность. Мы увидим, что два тела могут соединяться друг с другом только в известном отношении, т.е. к данному количеству одного тела можно присоединять другое только до известного предела. Так, для образования фосфорного ангидрида тратится всегда 62 вес. ч. фосфора и 80 вес. ч. кислорода; для об-разования хлороводорода – 1 вес. ч. водорода

и 35,5 вес. ч. хлора. И если-бы мы захотѣли къ 62 ч. фосфора прибавить кромѣ 80 вес. частей кислорода еще хотя одну весовую часть этого послѣдняго, то мы увидѣли-бы, что этого сдѣлать невозможно. Поясним сказанное примѣрами.

Въ химіи есть обширная категорія соединеній, называемыхъ кислотами. Хотя составъ ихъ крайне разнообразенъ, но всѣ онѣ имѣютъ нѣкоторыя общія между собою свойства. Такъ, онѣ обладаютъ способностью измѣнять цвѣта нѣкоторыхъ растительныхъ пигментовъ; растворъ одного изъ такихъ пигментовъ – лакмуса (вещество, получаемое брожені-емъ нѣкоторыхъ водорослей) измѣняетъ подъ дѣйствіемъ кислотъ свой синій цвѣтъ въ красный. – Есть другая категорія соединеній, противоположныхъ по свойствамъ кислотамъ и называемыхъ основаніями. Основанія производятъ на лакмусъ дѣйствіе, противоположное тому, какое производитъ кислота: цвѣтъ лакмуса, измѣненный кислотой изъ синяго въ красный, подъ дѣйствіемъ основанія снова переходитъ въ синій. Наконецъ,

продукты соединений оснований с кислотами – соли – на лакмусъ не дѣйствуютъ. Отсюда заключаемъ, что основаній, приданное къ окрашенному кислотой настворуу лакмуса, будетъ соединяться съ кислотою и давать съ нею недѣйствующее на лакмусъ соединеніе, и т.о. будетъ возстановлять красный цвѣтъ лакмуса въ его первоначальный синій.

Пользуясь-же этими свойствами лакмуса по отношенію къ кислотамъ и основаніямъ, мы можемъ возможно опредѣлить, въ какихъ количественныхъ отношеніяхъ соединяются между собой кислоты и основанія.

Возьмемъ какое нибудь основаніе, окрашенное лакмусомъ въ синій цвѣтъ, и станемъ приливать къ нему какой нибудь кислоты. Мы замѣтимъ, что синій цвѣтъ жидкости будетъ сохраняться до тѣхъ поръ, пока въ жидкости есть еще избытокъ основанія. Но когда прилито кислоты столько, что все основаніе связано кислотой, то слѣдующая капля или даже 2 или 3 капли кислоты рѣзко измѣнятъ цвѣтъ изъ синяго въ красный. Если прильемъ послѣ этого еще нѣсколько капель основанія,

то снова жидкость окрасится въ синій цвѣтъ вслѣдствіе того, что основаніе это свяжетъ свободную кислоту и т. д. Изъ этого опыта мы видимъ, на сколько ровно опредѣлена граница образованія соединеній, и въ какихъ-бы развѣсахъ мы ни повторяли этотъ опытъ, всегда мы получили-бы, что для насыщенія данная количества основанія необходимо и достаточно совершенно опредѣленное количество кислоты.

Правильность эту мы замѣчали и при всевозможныхъ химическихъ реакціяхъ: во всякомъ химическомъ соединеніи количество каждой составной части постоянно, и отношеніе между количествами составныхъ частей одинаково для всякаго объема или вѣса каждаго соединенія. Выше мы говорили уже, что для образованія фосфорнаго ангидрида на каждые 62 гр. фосфора необходимо 80 гр. кислорода. Разсмотримъ еще нѣсколько соединеній. Возьмемъ 100 гр. ртути (Hg) и будемъ пропускать черезъ нее хлоръ. Т. к. хлоръ обладаетъ способностью соединяться со всѣми металлами, то онъ соединится со

ртутью, образуя хлористую ртуть или сулему - бѣлый кристаллический порошокъ, растворимый въ водѣ. Взвѣсивъ полученное количество сулемы, мы найдемъ, что вѣсъ ея болѣе вѣса взятой ртути на 35,5 гр. Но такъ какъ другихъ веществъ, кромѣ ртути и хлора, въ реакціи не участвовало, то, слѣд., эта прибавка въ вѣсѣ есть вѣсъ присоединившагося хлора. Итакъ: 100 гр. ртути требуютъ для образованія сулемы 35,5 гр. хлора; и сколько-бы мы ни дѣйствовали хлоромъ на взятые 100 гр. ртути, мы не получили-бы сулемы болѣе 135,5 гр.

Для дальнѣйшаго обобщенія нашего положенія воспользуемся реакціями замѣщенія. Растворимъ полученное количество сулемы въ возможно-меньшемъ количествѣ воды (чтобы получить насыщенный растворъ) и опустимъ въ него мѣдную (Cu) пластинку опредѣленнаго вѣса. (Рис. №5). Тогда начнется реакція двойного обмѣна, которая будетъ состоять въ томъ, что мѣдь вытѣснитъ ртуть изъ раствора сулемы, а сама станетъ на ея мѣсто, образуя хлористую мѣдь. Реакція эта идетъ очень медленно, почему

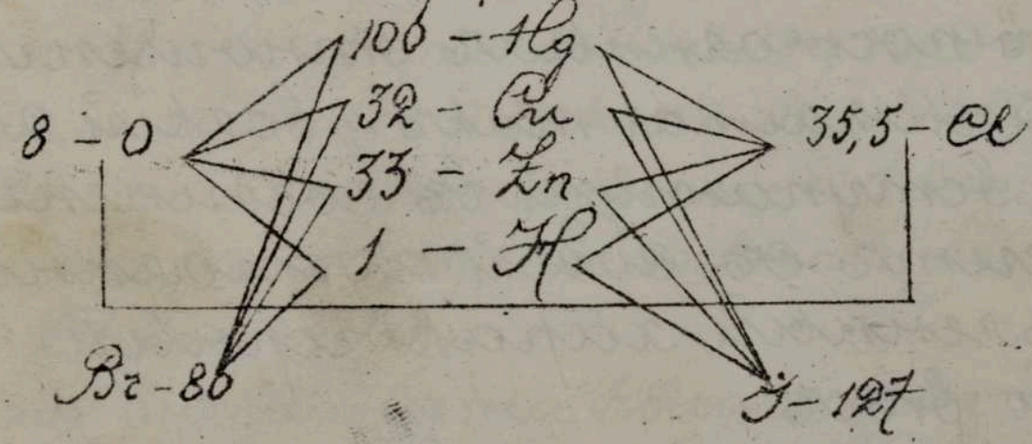
для ускоренія ея мы будемъ растворъ подогревать. Вытѣсняемая ртуть будетъ отлагаться на мѣдной пластинкѣ въ мелко-раздробленномъ состояніи въ видѣ сѣраго налета, а хлористая мѣдь, растворяясь въ водѣ, окраситъ ее въ синевато-зеленый цвѣтъ. Если взвѣсимъ пластинку мѣди до опыта и послѣ опыта, то найдемъ, что мѣдь потеряла въ своемъ вѣсѣ 32 гр. Слѣд., 32 гр. мѣди вытѣснили 100 гр. ртути и соединились съ 35,5 гр. хлора.

Подобно тому, какъ мѣдь вытѣсняетъ ртуть изъ ея соединеній съ хлоромъ, нѣкоторые металлы, напр., желѣзо, цинкъ, обладая большимъ сродствомъ къ хлору, чѣмъ мѣдь, вытѣсняютъ послѣднюю изъ хлористой мѣди. И если мы пластинку цинка (Zn) извѣстнаго вѣса опустимъ въ полученный растворъ хлористой мѣди, то металлическая мѣдь выдѣлится на цинкѣ, а цинкъ, вступая въ соединеніе съ хлоромъ, образуетъ хлористый цинкъ. Послѣднее соединеніе, растворяясь въ водѣ, образуетъ безцвѣтную жидкость, а, слѣд., первоначальный синевато-зеленый цвѣтъ жидкости будетъ постепенно ис-

ливаться и, наконецъ, жидкость совершенно обезцвѣчивается. Взвѣсивъ цинковую пластинку до и послѣ опыта, найдемъ потерю въ вѣсѣ, равную 33 гр. Слѣд., на вытѣсненіе 32 гр. мѣди пошло 33 гр. цинка, и эти 33 гр. цинка связали 35,5 гр. хлора.

Наконецъ, возьмемъ ещё одно соединеніе-хлористый водородъ. Это соединеніе мы будемъ разсматривать впослѣдствіи, а теперь лишь замѣтимъ, что взятыя 35,5 гр. хлора связываютъ 1 гр. водорода (H)

Т. о. мы нашли, что 35,5 гр. хлора связываютъ или 100 гр. Hg, или 32 гр. Cu, или 33 гр. Zn, или 1 гр. H. Количества: 100 гр. Hg, 32 гр. Cu, 33 гр. Zn, 1 гр. H не равны между собою, но дѣйствіе ихъ одинаково, т. к. всѣ они связываютъ по 35,5 гр. хлора. Поэтому говорятъ, что они равносильны или эквивалентны по отношенію къ хлору.



Если мы возьмемъ одинъ изъ этихъ элементовъ, напр. H, и соединимъ его съ какимъ нибудь другимъ элементомъ, положимъ съ O, то увидимъ, что послѣдняго придет-

ся на 1 гр. H – 8 гр.; если-же соединить O съ другими ранѣе указанными элементами, то окажется, что 8 гр. O связываютъ 100 гр. Hg, 32 гр. Cu, 33 гр. Zn. Отсюда мы видимъ, что эти числа не случайно эквивалентны по отношенію къ O, но они эквивалентны и относительно O и, какъ показываютъ изслѣдованія, они эквивалентны относительно всѣхъ элементовъ, съ которыми способенъ соединяться хотя одинъ элементъ изъ ряда взятыхъ нами элементовъ: Hg, Cu, Zn, H, Cl, O. Такъ, бромъ (Br) образуетъ съ H соединеніе – бромистый водородъ, въ которомъ на 1 гр. H приходится 80 гр. Br. Слѣд., по сказанному нами, 80 гр. Br. должны связать 32 гр. Cu и т. д., что и подтверждается опытомъ. Изъ всего сказаннаго вытекаетъ законъ, наз. закономъ эквивалентности или закономъ постоянныхъ отношеній, который читается такъ: „всякій элементъ, вступающій въ соединеніе, приноситъ съ собой постоянный опредѣленный характерный для него вѣсъ.

Законъ этотъ впервые былъ замѣченъ нѣмецкимъ химикомъ Рихтеромъ, а названіе „эквивалентъ" ввелъ въ химію англійскій ученый Волластонъ. –

II. Законъ кратныхъ отношеній.

Правильность образованія химическихъ соединеній не ограничивается однимъ только закономъ эквивалентности. Опытъ показываетъ, что между двумя какими нибудь элементами можетъ быть не одно только соединеніе, но два, три и болѣе. Такъ, мы упоминали о соединеніи H съ O - водѣ, въ которомъ на 1 вѣс. часть H приходится 8 вѣс. ч. O. Но есть и другое соединеніе H съ O, такъ наз. перекись водорода, въ которомъ на 1 вѣс. ч. H приходится 16 вѣс. ч. O. Точно также, кислородъ, соединяясь съ углеродомъ (C) даетъ два соединенія: окись углерода, въ которомъ на 6 вѣс. ч. C приходится 8 вѣс. ч. O, и угольный ангидридъ, въ которомъ на 6 вѣс. ч. C приходится 16 вѣс ч. O. Бываютъ отношенія еще сложнѣе. Напр., желѣзо (Fe) даетъ между прочимъ два соединенія съ O: 1) закись желѣза, гдѣ на 28 вѣс. ч. Fe приходится 8 вѣс. ч. O, и 2) окись желѣза, гдѣ на 56 вѣс. ч. Fe приходится 24 вѣс. ч. O.

Обратимъ вниманіе на количества кислорода въ соединеніяхъ его съ H, C и Fe. Мы замѣчаемъ, что всѣ эти количества: 24, 16, 8 суть кратныя 8, наименьшаго количества, въ которомъ O входитъ

въ соединенія, т.е. кратныя эквиваленту кислорода 8. Точно также замѣчаемъ, что и для желѣза, напр., количества его, входящія въ соединенія его съ О: 28,56 суть числа простыя кратныя между собою.

Подобные факты и послужили къ установленію англійскимъ химикомъ Дальтономъ (1807 г.) втораго закона химіи, называемаго закономъ кратныхъ отношеній или кратныхъ пропорцій, который состоитъ въ томъ, что если два какіе нибудь элемента образуютъ между собою нѣсколько соединеній, то количества, въ которыхъ входитъ въ эти соединенія каждый изъ нихъ, находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ.

Атомистическая гипотеза.

Законъ эквивалентности и законъ кратныхъ отношеній легко объясняются такъ называемой атомистической гипотезой, предложенной Дальтономъ вслѣдъ за открытіемъ имъ закона кратныхъ отношеній.

Атомистическая гипотеза предполагаетъ, что вещество тѣло вообще не

непрерывно, а состоитъ изъ обособленныхъ очень маленькихъ, но не бевконечно-малыхъ частицъ, связанныхъ между собою молекулярными силами. Эти частицы называются атомами, и они ни механическими, ни химическими средствами не могутъ быть болѣе дѣлимы; для насъ не важна впрочемъ абсолютная недѣлимость атомовъ, а только допущеніе, что атомъ представляетъ собой плотный комплектъ матеріи, который не дѣлится подъ вліяніемъ силъ природы и которого мы не въ состояніи раздѣлить никакими средствами.

Атомы различныхъ элементовъ обладаютъ различнымъ вѣсомъ, но всѣ атомы каждаго отдѣльнаго элемента обладаютъ опредѣленнымъ вѣсомъ; другими словами они представляютъ собою опредѣленныя массы матеріи.

Атомистическая гипотеза имѣетъ значительную степень вѣроятности; такъ напр., мы не можемъ себѣ объяснить иначе сжимаемости, пористости, свойства, присущаго всѣмъ твердымъ тѣламъ, какъ предположивъ, что тѣла состоятъ изъ очень маленькихъ частицъ матеріи, раздѣленныхъ промежутками. Многія другія физическія

явленія объясняются подобнымъ-же образомъ; такъ, кинетическая теорія газовъ основана также на допущеніи существованія атомовъ.
Исходя изъ этой-же гипотезы, мы легко можемъ объяснить и законы эквивалентности и кратныхъ отношеній.
— Если мы имѣемъ два элемента, различные между собою по физическимъ и химическимъ свойствамъ, между прочимъ и по вѣсу, то, очевидно, что различіе этихъ элементовъ не зависитъ отъ количествъ, въ которыхъ мы ихъ разсматриваемъ; т.е. если существуетъ разница въ свойствахъ при данныхъ количествахъ, то она будетъ существовать и при количествахъ, меньшихъ, чѣмъ данныя, и даже тогда, когда мы возьмемъ самыя маленькія частицы - атомы, - послѣдній предѣлъ дѣлимости. Слѣдов., атомы различныхъ элементовъ будутъ отличаться между собою по своимъ свойствамъ и по вѣсу. Но такъ какъ абсолютные вѣса атомовъ различныхъ тѣлъ, вслѣдствіе ихъ малой величины, невозможно опредѣлить, то при вычисленіяхъ употребляются ихъ относительные вѣса

примемъ за единицу сравненія для удобства принимается вѣсъ легчайшаго атома. Примемъ вѣсъ атома водорода за единицу и предположимъ, что атомъ кислорода вѣситъ въ 8 разъ болѣе, атомъ углерода – въ 6 разъ, хлора – въ 35,5 разъ и т.д., вообще, что вѣсъ атома какого либо элемента по отношенію къ вѣсу атома водорода равенъ его эквиваленту. (Позднѣе мы увидимъ, что для многихъ элементовъ это есть на самомъ дѣлѣ.) Продолжая наше разсужденіе дальше, мы заключаемъ, что если два элемента соединяются между собою, то они могутъ соединяться не иначе, какъ цѣлыми атомами, т.е. атомъ одного вещества можетъ связать по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ другого. Слѣд., реакція, напр., между водородомъ и кислородомъ можетъ происходить лишь такимъ образомъ, что атомъ H свяжетъ по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ O; но т.к. атомъ O въ 8 разъ тяжелѣе атома H, и онъ приноситъ съ собой этотъ вѣсъ въ соединеніе, то отношеніе вѣсовъ въ образовавшемся соединеніи будетъ 1:8. Если возьмемъ какое-либо количество водорода и предположимъ, что въ этомъ

количествѣ заключается n атомовъ, то оно будетъ вѣсить n единицъ атомнаго вѣса. Соотвѣтствующее количество кислорода, съ которымъ соединится наше количество водорода, должно состоять по меньшей мѣрѣ изъ n атомовъ и, слѣдов., вѣсить 8n единицъ атомнаго вѣса. Отношеніе между вѣсами въ полученномъ соединеніи H съ O будетъ т. о., какъ и прежде n : 8n = 1 : 8.

Точно также, если хлоръ вѣситъ 35,5, то при какомъ количествѣ соединенія его съ H, отношеніе между вѣсами H и Cl въ соединеніи будетъ 1 : 35,5.

Вообще при соединеніи двухъ какихъ нибудь элементовъ количества этихъ элементовъ будутъ соотвѣтствовать вѣсамъ ихъ атомовъ, взятымъ относительно вѣса атома водорода, и отношеніе между этими двумя количествами будетъ равно отношенію между вѣсами атомовъ, что и объясняетъ намъ Законъ эквивалентности.

Перейдемъ теперь къ объясненію Закона кратныхъ отношеній.

Положимъ, что имѣемъ какое нибудь соединеніе, состоящее изъ нѣсколькихъ атомовъ двухъ элементовъ. Мы можемъ получить изъ него другое соединеніе тѣхъ

же элементовъ, придавъ къ прежнему соединенію атомъ того или другого элемента, или-же придавъ по атому каждаго, или вообще придавъ нѣсколько атомовъ одного и нѣсколько атомовъ другого, но непремѣнно цѣлое число атомовъ, т.к. эти послѣдніе недѣлимы. Каждый придавленный атомъ войдетъ въ соединеніе со своимъ вѣсомъ, и вѣсъ этотъ повторится столько разъ, сколько было придавлено атомовъ, такъ что вѣса каждаго элемента въ обоихъ соединеніяхъ должны будутъ быть простымъ кратнымъ отъ вѣса его атома или его эквивалента. Напр., въ окисномъ соединеніи H съ O- воду, въ которомъ одинъ атомъ H соединенъ съ 1 ат. O.

(1)(8) Придавъ къ нему еще 1 атомъ O,
(8)(1)(8) мы получимъ другое соединеніе тѣхъ-же элементовъ - перекись водорода, въ которомъ отношеніе вѣсовъ будетъ 1:16. — Точно также: въ соединеніяхъ желѣза съ кислородомъ — въ закисѣ желѣза (FeO) отношеніе вѣсовъ = 28:8, т.е. 1 ат. Fe связываетъ 1 ат. O; другое-же соединеніе-

(8)(28) окись желѣза (Fe_2O_3) получила
(28)(28) (8)(8)(8) = 56:24; здѣсь 56 есть число кратное 28- эквиваленту желѣза и 24- кратное 8 противъ

эквиваленту кислорода. –

Изъ всего изложеннаго намъ можно заключить о томъ, какъ важно знать атомные вѣса элементовъ, т. к. не только отъ атомнаго вѣса элемента зависятъ количества, въ которыхъ этотъ элементъ входитъ въ соединенія, но и свойства элементовъ зависятъ отъ него и съ его измѣненіемъ измѣняются. Вслѣдствіе этого знаніе истинной величины атомнаго вѣса для каждаго элемента есть въ химіи дѣло первостепенной важности. И этотъ вопросъ былъ-бы легко рѣшенъ, если-бы вообще какіе нибудь два элемента могли образовать между собою только одно соединеніе; въ виду-же способности элементовъ образовывать съ другимъ элементомъ не одно соединеніе, а нѣсколько, мы не можемъ получить ихъ атомные вѣса прямо черезъ вычисленіе ихъ эквивалентовъ: въ этомъ случаѣ намъ предстоитъ выборъ между нѣсколькими атомными вѣсами вслѣдствіе того, что для каждаго соединенія элементъ имѣетъ какъ-бы особый эквивалентъ.

Пояснимъ это примѣромъ.

Мы упоминали о двухъ соединеніяхъ N съ O: водъ, гдѣ на 1 вѣс. ч. N приходится 8 вѣс. ч. O, и перекись водорода, гдѣ на

1 вес. ч. H приходится 16 вес. ч. O. Все, что мы знаем, это то, что атом кислорода в 8 раз тяжелее атома водорода. Но мы можем принять, что он тяжелее в 16 раз, и от этого ничего не изменится. Сист., мы имеем для O как-бы два эквивалента: для воды – 8, а для перекиси водорода – 16. Нам, сиудов., при назначении атомного веса O предстоит выбор между 8 и 16; но то, что мы знаем, не дает нам никакого права на выбор того или другого эквивалента. Принявши первый, мы можем представить себе такое сочетание атомов в воде $H\overset{1}{(}\overset{8}{)}O$ причем отношение H к O, как видно, здесь будет 1:8, а в перекиси водорода $H\overset{1}{(}\overset{8}{)}\overset{8}{(}O$ и отношение тех-же элементов будет 1:16. Принимая-же второй атомный вес : 16, мы должны будем строение наших соединений представить себе несколько иначе, а именно: воды: $H\overset{1}{(}\overset{16}{)}O$ $H\overset{1}{(}$, а перекиси водорода: $H\overset{1}{(}\overset{16}{)}O$.

В виду этого мы можем написать двояко и формулы этих соединений. Если принять вес атома O = 8, то формула воды будет HO, а перекиси водорода – HO_2. Если же допустить, что он = 16, то формула воды будет H_2O, а перекиси водорода – HO.

Тоже самое представляется нам и относительно других элементов, образующих несколько родов соединений. Так, углерод (C) дает с кислородом два соединения: окись углерода, в котором отношение весов C к O = 6:8, и угольный ангидрид, в котором отношение весов = 6:16. Сл., мы можем принять атомный вес углерода, равным 3 или 12. Если примем его равным 3, то формулы окиси углерода и угольного ангидрида напишутся так: C_2O и CO. Если-же примем его равным 12, то они будут: CO и CO_2. Соображения, на основании которых устанавливается атомный вес элементов, мы изложим впоследствии, а пока заметим только, что для тех элементов, которые представляют собою газы или по крайней мере могут быть обращены в паробразное состояние, существует некоторая правильность, благодаря которой можно с точностью установить их атомный вес. Для тех-же твердых или жидких, не обращающихся в паробразное состояние, это гораздо труднее и сложнее: нужно принять во внимание много соображений для того, чтобы вывести правильно атомные веса.

Приведемъ здѣсь таблицу важнѣйшихъ элементовъ съ ихъ знаками и атомными вѣсами.

Названія	Знаки	Ат. вѣса	Названія	Знаки	Ат. вѣса
Азотъ	N	14	Натрій	Na	23
Алюминій	Al	27	Никкель	Ni	58,6
Барій	Ba	137.	Олово	Sn	117,35
Бериллій	Be	9,08	Осмій	Os	191,12
Боръ	B	11,9	Палладій	Pd	106,3
Бромъ	Br	80	Платина	Pt	194,3
Вольфрамъ	Bi	207,5	Родій	Rh	102,9
Водородъ	H	1	Ртуть	Hg	199,8
Галлій	Ga	69,9	Рубидій	Rb	85,2
Желѣзо	Fe	56,8	Свинецъ	Pb	206,4
Золото	Au	197	Селенъ	Se	79,87
Иридій	Ir	192,5	Серебро	Ag	107,66
Іодъ	J	127	Стронцій	Sr	87,3
Кадмій	Cd	112	Сурьма	Sb	119,6
Калій	K	39	Сера	S	32
Кальцій	Ca	40	Таллій	Tl	203,6
Кислородъ	O	16	Теллуръ	Te	126,7
Кобальтъ	Co	58,6	Углеродъ	C	12
Кремній	Si	28	Фосфоръ	P	31
Литій	Li	7	Фторъ	F	19.
Магній	Mg	24,9	Хлоръ	Cl	35,37
Марганецъ	Mn	55	Хромъ	Cr	52,45
Мышьякъ	As	75,9	Цезій	Cs	132,7
Медь	Cu	63,18	Цинкъ	Zn	65

Прежде, говоря о знакахъ элементовъ, мы придавали имъ исключительно качественное значеніе, т. е. знакъ H, напр., изображалъ водородъ, но не давалъ никакого представленія о количествѣ этого послѣдняго. Теперь-же, познакомившись съ понятіемъ объ атомахъ, мы будемъ придавать имъ и количественное значеніе, именно: каждый знакъ будетъ выражать собою одинъ атомъ элемента съ соотвѣтствующимъ ему вѣсомъ. Такъ, H будетъ обозначать атомъ водорода съ вѣсомъ, равнымъ 1; O-атомъ кислорода съ вѣсомъ, = 16 и т. д. Для обозначенія-же нѣсколькихъ однородныхъ атомовъ, входящихъ въ какое либо соединеніе, мы будемъ ставить цифры внизу знака; т. о. H_2 будетъ обозначать 2 атома H съ вѣсомъ, равнымъ 2 и т. д.

Принявъ такое обозначеніе, мы легко уже можемъ написать для каждаго соединенія его формулу; для этого стоитъ только написать рядомъ знаки элементовъ, входящихъ въ составъ соединенія, и обозначить цифрами число атомовъ каждаго рода, какъ было сказано выше. Т. о. всякое соединеніе будетъ вполнѣ охарактеризовано

своею формулою, такъ какъ при взглядѣ на такую формулу мы будемъ въ состояніи тотчасъ-же сказать, какіе элементы и въ какомъ количествѣ входятъ въ наше соединеніе. Такъ, формула воды будетъ H_2O (2 ат. H и 1 ат. O); перекиси водорода - H_2O_2; окиси углерода - CO, углекислоты - CO_2 и т.д.

Формулы, т.о., имѣютъ не только качественное, но и количественное значеніе, и потому съ помощью ихъ мы можемъ производить разныя вычисленія. Такъ напр., положимъ имѣемъ окись мѣди и желаемъ знать, сколько въ ней можно такой руды можно получить металлической мѣди. Мы знаемъ формулу окиси мѣди - CuO. Подставивъ въ эту формулу вмѣсто буквъ отвѣчающіе имъ атомные вѣса, получимъ: 63+16=79; это - сумма атомныхъ вѣсовъ или такъ наз. частичный, молекулярный вѣсъ. Итакъ, въ 79 вѣс. ч. окиси мѣди содержится 63 вѣс. ч. мѣди и 16 вѣс. ч. кислорода. Слѣд., въ рудѣ окиси мѣди содержится металлической мѣди: $x:63=40:79$, откуда и опредѣлимъ x.

На практикѣ, конечно, мѣди получается менѣе такого вычисленнаго количест-

ва, но эта неточность зависитъ отъ несовершенства способовъ ея добыванія; произведя-же эту операцію въ лабораторіи самымъ тщательнымъ образомъ, получимъ именно это самое количество.

-Помощью химическихъ знаковъ и формулъ мы можемъ письменно выразить какую угодно реакцію. Для этого мы пишемъ отдѣльно тѣла, участвовавшія въ реакціи и тѣла, образовавшіяся послѣ реакціи, и соединяемъ ихъ знакомъ равенства. Тогда получается письменное выраженіе реакціи - уравненіе реакціи или химическое уравненіе. Знакъ же равенства мы имѣемъ здѣсь право поставить потому, что каждая формула представляетъ собою нѣкоторый опредѣленный вѣсъ, а на основаніи закона вѣчности вещества - сумма вѣсовъ тѣлъ дѣйствующихъ равна суммѣ вѣсовъ тѣлъ получающихся.

Выразимъ, напр., уравненіемъ реакцію образованія чистой мѣди и воды изъ окиси мѣди посредствомъ отнятія у окиси мѣди кислорода пропускаемымъ надъ нею водородомъ (см. разложеніе малахита).

До реакціи имѣли CuO и H_2. Послѣ реакціи получили металлическую мѣдь

и воду. Слѣд., $CuO + H = Cu + H_2O$.

Но во второй части этого уравненія въ частицѣ воды находятся 2 атома водорода; слѣд., и въ первой части должно находиться 2 ат. этого элемента, и потому мы должны написать: $2H$. Наше уравненіе приметъ тогда нижеслѣдующій окончательный видъ:

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

Изобразимъ реакцію полученія H изъ цинка и хлористо-водородной кислоты. До реакціи имѣемъ Zn и HCl; послѣ реакціи – хлористый цинкъ и H. Хлористый цинкъ составленъ такъ, что на 65 вѣс. ч. цинка приходится $2.35,5 = 71$ вѣс. ч. Cl. Слѣд., формула его будетъ $ZnCl_2$, и уравненіе напишется такъ:

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

(Надо-бы писать $2H$, но мы узнаемъ дальше, что правильнѣе писать: H_2, обозначая этимъ, что эти 2 атома H не отдѣльны, а соединены вмѣстѣ, образуя сложную частицу).

Такимъ-же образомъ всегда помощью химическаго уравненія мы можемъ выравнять всякую реакцію.

Но химическія уравненія имѣютъ не только теоретическій интересъ, но и практическій. Напр., пусть мы

хотимъ наполнить водородомъ воздушный шаръ емкостью, допустимъ, 1000 кб. mt. Надо узнать, сколько потребуется цинка и хлористо-водородной кислоты для полученія необходимаго количества водорода.

Напишемъ уравненіе реакціи:

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

Подставивъ въ это уравненіе атомные вѣса, получимъ:

$$65 + 2.(1 + 35,5) = (65 + 71) + 2$$

$$65 + 73 = (65 + 71) + 2.$$

Слѣд.; изъ каждыхъ 65 клгр. Zn получается 2 клгр. H. Зная, что 1 кб. mt. H вѣситъ 0,09 клгр., и слѣд., 1000 кб. mt. его вѣсятъ 90 клгр., мы найдемъ необходимое намъ количество Zn изъ пропорціи: $65 : 2 = x : 90$.

Подобно этому опредѣлимъ и количество хлористо-водородной кислоты.

Объемныя отношенія при образованіи химическихъ соединеній.

I и II законы Гей-Люссака. - Въ законахъ эквивалентности и кратныхъ отношеній мы видѣли, что существуетъ строго-опредѣленное соотношеніе вѣсовъ количествъ тѣлъ, вступающихъ

въ соединеніе. Подобную-же правильность мы замѣчаемъ и по отношенію къ объемамъ элементовъ, вступающихъ въ соединеніе. Чтобы показать это, произведемъ слѣдующій опытъ. Возьмемъ „эвдіометръ" (рис. № 6) - стеклянную трубку барометрической длины, калибрированную, запаянную съ одного конца и открытую съ другого. Въ верхней части этой трубки вплавлены 2 платиновыя проволочки, предназначаемыя для полученія въ трубкѣ электрической искры. Наполнимъ эвдіометръ ртутью, опрокинемъ его въ чашку со ртутью и затѣмъ введемъ въ него 2 объема водорода и 1 об. кислорода. Если затѣмъ соединимъ концы платиновыхъ проволокъ съ электрической батареей, то между ними появляется искра, и водородъ вступитъ въ соединеніе съ кислородомъ, образуя воду. Вода представляетъ для насъ въ этомъ опытѣ то удобство, что при 100° она находится въ паробразномъ состояніи, что даетъ намъ возможность сравнивать взятые объемы и объемъ полученный. Но сравнивать эти объемы мы должны при одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры, такъ какъ иначе они будутъ несравнимы. Чтобы удовлетво-

рить 1-му условію, въ приборѣ существуетъ приспособленіе, дающее возможность привести ртуть помощью винтовъ къ тому-же уровню, на которомъ она стояла фо пропусканія электр. тока; фля того-же, чтобы удовлетворить 2-му условію, эвдіометръ окружаютъ другой болѣе широкой трубкой, черезъ которую во время опыта пропускаютъ водяной паръ, поддерживая т.о. постоянную температуру эвдіометра (100°)

Приводя ртуть въ эвдіометрѣ послѣ вспышки къ начальному уровню и измѣряя объемы данный и полученный, мы замѣтимъ, что полученный объемъ занимаетъ только 2/3 первоначальнаго объема. Смѣсь, 1 об. O и 2 об. H даютъ 2 об. водяного пара, что мы и напишемъ такъ:

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

Замѣтимъ, что фля образованія воды всегда требуется на 2 об. H – 1 об. O. Если мы возьмемъ больше O, то лишній объемъ его не вступитъ въ соединеніе; въ этомъ мы легко убѣждаемся, вводя въ атмосферу полученнаго соединенія тлѣющую лучину: послѣдняя вспыхиваетъ яркимъ пламенемъ. Если-же взять лишній объемъ H, то онъ также останется свободнымъ; на это укажетъ

намъ то обстоятельство, что при приближеніи къ полученному соединенію зажженной спички, водородъ воспламеняется и горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ.—

Продѣлывая тотъ-же опытъ съ равными объемами H и Cl, мы придемъ къ заключенію, что:

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

Масса подобныхъ опытовъ послужила основаніемъ двухъ законовъ, извѣстныхъ подъ названіемъ „законовъ Гей-Люссака." Эти законы слѣдующіе:

I. Если два элемента соединяются другъ съ другомъ въ газо- или паро-образномъ состояніи, то объемы ихъ находятся въ простыхъ отношеніяхъ между собою.

II При образованіи газо- или паро-образныхъ соединеній объемъ полученнаго соединенія находится въ простомъ отношеніи къ объемамъ соединяющихся газовъ.

Необходимо замѣтить, что эти законы справедливы только для тѣлъ, находящихся въ газо- или парообразномъ состояніи; для тѣлъ-же жидкихъ и твердыхъ подобная правильность такъ сложна и запутанна, что ее трудно

руководиться при разнаго рода вычисленіяхъ, а потому къ нимъ и не применяются законы Гей-Люссака.

Но не всѣ газообразныя тѣла можно получить прямымъ соединеніемъ элементовъ, ихъ составляющихъ. Есть не мало соединеній, которыя получить реакціями соединенія невозможно, а получаются онѣ только реакціями разложенія. Правильность законовъ Гей-Люссака въ этомъ случаѣ подтверждается разложеніемъ тѣла на составныя части.

Къ подобнаго рода соединеніямъ относится амміакъ (соединеніе водорода съ азотомъ NH_3) - газообразное тѣло, водный растворъ котораго въ обращеніи извѣстенъ подъ названіемъ „нашатырнаго спирта". Прямымъ соединеніемъ азота съ водородомъ амміакъ получить нельзя, и для того, чтобы узнать его объемный составъ намъ придется прибѣгнуть къ разложенію его на составныя части. Это разложеніе производится въ приборѣ, состоящемъ изъ эвдіометра въ видѣ буквы U, снабженномъ краномъ для того, чтобы можно было пользоваться полученную смѣсь по свойствамъ составляющихъ ее газовъ (Рис. № 7). Проволоки пущены въ обоихъ колѣнахъ труб-

ки до и после вспышки можно установить на одной высоте, выпуская ртуть изъ крана С.

Пропуская электричество между платиновыми проволочками въ верхней закрытой части трубки, гдѣ находится аммiакъ, мы разлагаемъ этотъ послѣдній на водородъ и азотъ. Разложеніе, идущее сначала довольно энергично, начинаетъ вскорѣ замедляться и для ускоренія его мы подливаемъ ртути въ открытое колѣно трубки. Почему при этомъ разложеніе начинаетъ идти быстрѣе, объясняется слѣдующимъ образомъ. Въ началѣ разложенія электрическая искра встрѣчаетъ частицы аммiака въ значительномъ количествѣ; съ теченіемъ времени частицъ этихъ попадаетъ подъ искру все менѣе и менѣе и, слѣд., разложеніе замедляется. Приливая-же ртути, мы увеличиваемъ давленіе, сжимаемъ оставшійся еще неразложеннымъ аммiакъ и тѣмъ самымъ заставляемъ частицы его сближаться между собою. Изслѣдуя по окончаніи разложенія объемы данный и полученный, мы замѣчаемъ, что объемъ газа при этомъ увеличивается вдвое. Путемъ анализа мы

можемъ опредѣлить, сколько получается N_2 и сколько H_2. Анализъ производится слѣдующимъ образомъ. Впускаемъ въ трубку опредѣленное количество кислорода, который вступитъ въ соединеніе съ H_2, и въ эвдіометрѣ получится смѣсь воды, кислорода и азота. Если введемъ въ эту смѣсь кусокъ угля кокса, смоченный крѣпкой сѣрной кислотой, то сѣрная кислота отнимет всю воду, и въ эвдіометрѣ останется т. о. смѣсь азота съ кислородомъ. Изъ этой смѣси можно въ свою очередь удалить кислородъ, введя кусокъ, смоченный растворомъ пирогалловой кислоты, которая обладаетъ способностью поглощать кислородъ. Опредѣляя затѣмъ объемъ, занимаемый оставшимся N_2, мы найдемъ, что онъ занимаетъ $1/4$ объема; слѣд., на долю H_2 приходится $3/4$ об. Слѣд., на 1 об. N_2 приходится 3 об. H_2. Но такъ какъ мы видѣли, что при разложеніи амміака объемъ удваивается, то, слѣд., при соединеніи онъ уменьшается вдвое, т. е. изъ 3 об. H_2 и 1 об. N_2 получается 2 об. NH_3:

$$3v\,H_2 + 1v\,N_2 = 2v\,NH_3.$$

— Доказать правильность законовъ Гей-Люссака можно еще инымъ путемъ, путемъ общимъ для всѣхъ соединеній, именно путемъ вычисленій.

Въ физикѣ есть формула, связывающая объемъ, вѣсъ и плотность тѣла. Если мы обозначимъ черезъ V - объемъ, черезъ p - вѣсъ, d - плотность, то формула эта напишется такъ: $V = \frac{p}{d}$, и, пользуясь ею, мы можемъ опредѣлить объемъ такого соединенія, которое трудно получить реакціями соединенія и разложенія.

Пусть хотимъ обнаружить законъ образованія кислороднаго соединенія азота - NO, окиси азота. Подставивъ въ формулу $V = \frac{p}{d}$ вмѣсто p - вѣсъ азота = 14, а вмѣсто d - плотность его по отношенію къ воздуху = 0,96, получимъ: $V^{x} = \frac{14}{0,96} = a$.

Разсуждая также относительно кислорода, найдемъ: $V^{o} = \frac{16}{1,10} = b$. Оказывается, что отношеніе $\frac{a}{b} = 1$; слѣд., при образованіи окиси азота кислородъ и азотъ соединяются въ равныхъ объемахъ.

Посмотримъ, каковъ будетъ объемъ смѣси

$$V^{xo} = \frac{14+16}{d_{xo}=1,04} = c = 2a.$$

Слѣд., объемное уравненіе напишется такъ: $1v\,N + 1v\,O = 2v\,NO$

Изложенные нами законы Гей-Люссака важны главнымъ образомъ по тѣмъ послѣдствіямъ, которыя изъ

ныхъ вытекаютъ. Послѣдствія эти имѣ-
ли столь большое значеніе для химіи,
что періодъ, послѣдовавшій за ихъ отк-
рытіемъ, есть одинъ изъ самыхъ цвѣту-
щихъ періодовъ развитія химіи. Къ
этимъ послѣдствіямъ мы теперь и пе-
рейдемъ.

При соединеніи элементовъ наблюдается
правильность, какъ по отношенію къ
вѣсу тѣлъ, вступающихъ въ соединеніе,
такъ и по отношенію къ объемамъ. От-
сюда естественно возникаетъ вопросъ:
нѣтъ-ли между вѣсами равныхъ объ-
емовъ или между объемами равныхъ вѣ-
совъ какого-либо соотношенія? Оказы-
вается, что это соотношеніе существу-
етъ. Для обнаруженія его сравнимъ вѣ-
са равныхъ объемовъ, т.е. возьмемъ
равные объемы различныхъ элементовъ
и взвѣсимъ ихъ. Но вѣса равныхъ объ-
емовъ суть плотности. Плотности по
отношенію къ какой нибудь единицѣ
будутъ представлять удѣльные вѣса.
Взявъ удѣльные вѣса газообразныхъ
элементовъ по отношенію къ воздуху,
какъ это обыкновенно дѣлаютъ, мы
не замѣтимъ никакой правильности
Но воздухъ есть механическая смѣсь
газовъ, и правильнаго будетъ отнести

удельные веса к какому нибудь химическому элементу, положимъ къ водороду. Сдѣлавъ это, мы замѣчаемъ, что полученныя числа, выражающія удѣльные веса, почти не разнятся отъ чиселъ, выражающихъ атомные вѣса, и различіе это

Элем.	Уд. в. по отн. къ воз.	Уд. в. по отн. къ Н.	Ат. в.
H	0,069	1	1
O	1,105	15,9	16
N	0,97	14	14
Cl	2,45	35,3	35,5.

можно объяснить ошибкой при сложной операціи опредѣленія плотностей газовъ. На этомъ основаніи можно принять, что удѣльные вѣса элементовъ въ газообразномъ состояніи по отношенію къ водороду выражаются тѣми-же числами, какъ и ихъ атомные вѣса."

Гюнтева Авогадро. – "Этотъ странный повидимому фактъ наводитъ насъ на размышленіе, почему это такъ, и мы не можемъ объяснить себѣ его иначе, какъ принявши, что равные объемы газообразныхъ элементовъ содержатъ въ себѣ одинаковое число атомовъ. И дѣйствительно, къ этому-же

выводу мы приходим путем некоторых рассуждений.

Положим, имеем равные достаточно большие объемы различных элементов: H, O, Cl, N и т.д. Отношение весов этих объемов будет 1:16:35,5:14 и т.д. Если мы представим себе мысленно, что мы делим каждый из этих объемов пополам, то отношение весов останется то-же. Будем мысленно продолжать это деление на 4, 8 и т.д. частей; предположим, что дошли до такого малого объема H, который содержит лишь 1 атом. Тогда равный объем кислорода будет весить в 16 раз более, а мы знаем, что количество O, весящее в 16 раз более атома H, есть атом O; количество хлора, весящее в 35,5 раза более атома H, есть атом Cl и т.д. Таким образом приходим к важному выводу, что атомы всех элементов занимают равные объемы. Но этот вывод не совсем правилен, и вот почему: когда мы имеем какой-либо объем, то он является занятым не только атомами, но и междуатомным пространством. Сл.о., последний объем не весь заполнен одним с атомом H

Правильнее будетъ формулировать этотъ выводъ такъ: въ равныхъ большихъ объемахъ газообразныхъ тѣлъ содержится одинаковое число атомовъ.-

Этотъ весьма важный выводъ былъ сдѣланъ Авогадро и Ампером, но т.к. впервые онъ былъ напечатанъ Авогадро, то и носитъ названіе гипотезы Авогадро: „равные объемы газообразныхъ тѣлъ содержатъ равное число матеріальныхъ частицъ."

При этомъ замѣтимъ, что какъ Авогадро, такъ и Ампер пришли къ этому выводу не химическимъ путемъ, а чисто-теоретическимъ, на основаніи того, что коэффиціенты расширенія газовъ почти равны между собою, и что газы подчиняются закону Маріотта Если допустимъ, что въ двухъ равныхъ объемахъ заключается неодинаковое число частицъ, т.е. въ одномъ онъ будутъ тѣснѣе расположены, нежели въ другомъ, то законъ Маріотта дѣлается недопустимымъ; при этомъ же предположеніи онъ становится понятнымъ.

Въ теченіи времени накопилось столько фактовъ, подтверждающихъ

эту гипотезу, что она теперь чаще называется законом и имеет громадное значение. Въ виду ея важности мы не можемъ удовлетвориться даннымъ нами доказательствомъ, т.к. оно недостаточно строго. Поэтому приведемъ другое доказательство, которое будетъ вполнѣ строго, если допустить атомистическое строеніе вещества и атомы различныхъ тѣлъ различными по вѣсу. Возьмемъ образованіе хлороводорода. Имѣемъ вѣсовое уравненіе, выражающее нѣкоторое эмпирическое данное, результатъ анализа:

$$1\ в.в.\ H + 35{,}5\ в.в.\ Cl = 36{,}5\ в.в.\ HCl.$$

Если принять атомистич. гипотезу и что вѣса атомовъ различныхъ элементовъ различны, то изъ этого уравненія видимъ, что 1 ат. H требуетъ для своего полнаго насыщенія 1 ат. Cl. Если возьмемъ какое нибудь количество H, то въ немъ будетъ заключаться опредѣленное количество атомовъ, положимъ n; эти n ат. H потребуютъ для своего насыщенія n ат. Cl.

$$n\,H + n.\,Cl = n.\,HCl.$$

Съ другой стороны имѣемъ уравненіе опытное, касающееся объемовъ соединяющихся газовъ: H и Cl соединяются

въ равныхъ объемахъ:

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

Сопоставляя эти два уравненія, мы приходимъ къ заключенію, что, если предположить, что въ одномъ объемѣ H заключается n атомовъ, то необходимо предположить, что въ равномъ объемѣ Cl содержится также n атомовъ. Слѣд., приходимъ къ выводу закона Авогадро.—

Обратимся теперь къ объемамъ сложныхъ тѣлъ.

Въ силу допущенія атомистической гипотезы, мы должны себѣ такое представленіе объ образованіи соединеній: когда соединяется, напр., H съ Cl, то 1 ат. H и 1 ат. Cl въ силу своего сродства сплачиваются, образуя нѣчто нераздѣльное, новое химическое недѣлимое. Это количество сложнаго тѣла наз. „частицей".

Въ силу нашего представленія объ атомахъ мы видимъ, что это и будетъ наименьшая матеріальная частица, могущая существовать въ отдѣльности, „молекула." Итакъ, молекулой или частицей называется наименьшая часть сложнаго тѣла, могущая существовать отдѣльно, сохраняя всѣ свойства сложнаго тѣла.

Введеніе понятія о частицѣ, сдѣланное Жераромъ, оказалось въ химіи весьма плодотворнымъ, ибо оно болѣе реально, болѣе доступно нашему пониманію, чѣмъ понятіе объ атомѣ.

Молекула есть химическое недѣлимое, химическій индивидуумъ, которому можно противопоставить индивидуумы зоологическій, ботаническій и др., и какъ и эти послѣдніе, она недѣлима. Но эта недѣлимость не похожа на абсолютную недѣлимость атомовъ. Какъ ботаническую или зоологическую особь, молекулу раздѣлить можно (напр., молекулу воды можно разложить на H_2O), но при этомъ она прекращаетъ свое индивидуальное состояніе: она перестаетъ существовать, какъ молекула, и мы получаемъ атомы.

Посмотримъ, нѣтъ-ли какого соотношенія между объемами молекулъ и атомовъ. Вышеразсмотрѣнныя нами объемныя уравненія даютъ намъ отвѣтъ на это.

$$2v\,H + 1v\,O = 2v\,H_2O.$$
$$1v\,H + 1v\,Cl = 2v\,HCl$$
$$3v\,H + 1v\,N = 2v\,NH_3$$
$$1v\,N + 1v\,O = 2v\,NO.$$

Во всѣхъ этихъ уравненіяхъ мы исходимъ изъ одного и того-же объема, такъ какъ

Берем наименьшее количество простых тел, могущих составить частицу сложного тела, т. е. берем атомы простых тел. Во вторых частях наших уравнений мы получаем одинаковые объемы между собою, но неодинаковые по объемам атомов, а занимающие вдвое большие объемы. Так, 1 об. H_2 1 об. Cl_2 дают частицу HCl, занимающую объем вдвое больший объема атома H. Но так как объем атома есть величина постоянная, то и объем молекулы, всегда вдвое больший объема атома, есть величина постоянная, т. е. все молекулы равны по объему ими, так как эти рассуждения относились к телам газо и парообразным: „все молекулы газообразных сложных тел занимают объемы равные между собою и вдвое большие объемов атомов."

Этот вывод и составляет закон Авогадро.

Еще требуется подтвердить правильность этого закона следующим рассуждением. Мы знаем, что 1 об. N_2, содержащий 2 атомов, требует для своего насыщения равный объем Cl_2, содержащий также 2 ат. Каждый из 2 ат. N_2, соедин-

ясь съ 1 ат. Cl, даетъ частицу HCl; слѣд., получится N частицъ HCl. Но изъ объемнаго уравненія: 1v H + 1v Cl = 2v HCl, мы видимъ, что эти N частицъ HCl занимаютъ объемъ вдвое большій объема N атомовъ H. Слѣд., 1 частица занимаетъ объемъ вдвое больший объема атома.

— Точно также можемъ провѣрять этотъ законъ, разсматривая образованіе воды. Если возьмемъ объемъ N, содержащій 2n атомовъ, то для образованія воды потребуется объемъ O, содержащій n атомовъ. Каждые 2 ат. H, соединяясь съ 1 ат. O, образуютъ частицу воды. Слѣд., такихъ частицъ будетъ n. Изъ объемнаго-же уравненія: $2v\,H + 1v\,O = 2v\,H_2O$, мы видимъ, что эти N частицъ воды занимаютъ объемъ, равный объему взятаго N, откуда заключаемъ, что N частицъ занимаютъ такой-же объемъ, какой занимаютъ 2n атомовъ. Слѣд., каждая частица занимаетъ объемъ вдвое больший объема атома.

Изъ вышесказаннаго можно сдѣлать важный выводъ, основанный на свойствѣ, общемъ всевозможнымъ частицамъ.

Возьмемъ какой-либо объемъ N, содержащій n атомовъ. Изъ этого количества N мы получимъ нѣкоторое количество

HCl, содержащее N частицъ. Но объемъ каждой частицы HCl равняется объему 2 атомовъ H, а вѣсъ ея = 1+35,5=36,5. Половина объема этой частицы будетъ занимать, слѣд., объемъ, равный объему 1 атома H. Если примемъ вѣсъ этого объема H за единицу, то, слѣд., вѣсъ частицы HCl будетъ равенъ 36,5 : 2 = 18,25. Но если объемъ HCl вѣситъ въ 18,25 разъ больше равнаго ему объема H, то это число 18,25 и будетъ выражать собою удѣльный вѣсъ HCl. Слѣд., удѣльный вѣсъ HCl равняется 18,25, равняется половинѣ его частичнаго вѣса.

Разсуждая точно также, найдемъ, что удѣльный вѣсъ воды = 18 : 2 = 9; амміака $(NH_3) = (14+3) : 2 = 8,5$ и т. п.

Обобщимъ эти результаты. Если черезъ M обозначимъ частичный вѣсъ, черезъ D – плотность по отношенію къ H, то получимъ формулу:

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

которая наз. „формулой Жерара" и читается такъ: „Вѣсъ частицы сложнаго тѣла равенъ двойной плотности, выраженной по отношенію къ водороду."

Формула Жерара имѣетъ большое практическое значеніе въ химіи, а именно,

при определении истинного частичного веса. Чтобы показать ея приложение, приведем примеры.

1. Есть соединение, как азотноватый ангидридъ (газообразное тело, красного цвета), въ которомъ, какъ показываетъ анализъ, на 14 вес. ч. N приходится 32 вес. ч. O; химич. формула этого соединения, очев., NO_2. Но она можетъ быть и N_2O_4, и N_3O_6, т.к. и въ этихъ формулахъ весовое отношение будетъ то-же самое (7:16). Какая-же формула верна? Пользуясь формулой Жерара, мы найдемъ отвѣтъ на этотъ вопросъ.

Сама формула частицы NO_2, то ея частич. вѣсъ = 14+32 = 46, а плотность = 46:2 = 23; если-же примемъ формулу N_2O_4, то тогда частич. вѣсъ = 92, а плотность = 46. Так. обр., опредѣливъ плотность азотноватаго ангидрида, мы и найдемъ, какая изъ этихъ формулъ верна.

2. Изучая свойства азотноватаго ангидрида, мы замѣчаемъ, что съ повышеніемъ t° онъ мѣняетъ свой цвѣтъ или, правильнѣе, оттѣнокъ: красный цвѣтъ, въ который онъ окрашенъ, дѣлается все гуще; при охлажденіи, наоборотъ, замѣчается обезцвѣчиваніе, и если этотъ газъ сжать въ жидкость, то замѣтно

лишь слегка желтоватое окрашиваніе
Опытами найдено, что при низкихъ t
(до 30°) плотность пара = 46, и формула,
слѣд., N_2O_4; при t° же высшихъ плотность
= 23, и формула, слѣд., NO_2. Отсюда видимъ,
что формула Жерара можетъ указать
иногда даже причину нѣкоторыхъ изме-
неній: въ данномъ случаѣ причину изме-
ненія цвѣта съ измѣненіемъ температуры.
Но вернемся опять къ закону Авогадро.
Выше мы пришли къ тому заключенію,
что частица сложнаго тѣла занима-
етъ всегда большій объемъ, чѣмъ атомъ
элемента. Если допустить, что малѣйшая
матеріальная частица газообразнаго эле-
мента и есть его атомъ, то въ молекуля-
рномъ строеніи простыхъ тѣлъ и тѣлъ
сложныхъ явится рѣзкая разница: ихъ
малѣйшія матеріальныя частицы не
равны между собой, и законъ Авогадро не
имѣлъ-бы въ такомъ случаѣ общаго при-
мѣненія. Но такой выводъ не оправды-
вается сравненіемъ свойствъ простыхъ
и сложныхъ тѣлъ. Не только въ физи-
ческихъ свойствахъ, какъ напр., въ по-
глощеніи законамъ Маріотта, Гей-Люс-
сака и остальнымъ, не замѣчается
разницы между простыми и сложными
тѣлами, но и въ химическомъ отноше-

ній никакого общаго различія между ними усмотрѣть нельзя. Дѣйствит., если допустить, что атомы простыхъ тѣлъ свободны, ничѣмъ не связаны, то простыя тѣла должны-бы во всякомъ случаѣ показывать всегда бо́льшее стремленіе къ соединеніямъ, бо́льшую способность къ реакціямъ, чѣмъ тѣла сложныя, гдѣ энергія атомовъ отчасти насыщена. Но этого не наблюдается. Такъ, Hg и O имѣютъ очень сильное сродство, однако, будучи смѣшаны, они остаются безъ измѣненія, и требуется приложеніе посторонней энергіи, чтобы реакція произошла. Или: свободный азотъ принадлежитъ къ тѣламъ наиболѣе индифферентнымъ и ни съ чѣмъ (кромѣ титана и бора) ни прямо, ни при нагрѣваніи не соединяется; между тѣмъ его соединеніе - амміакъ, наоборотъ, показываетъ большое стремленіе къ прямымъ реакціямъ, и напр., съ HCl даетъ соединеніе при всякихъ температурахъ. Такъ что тутъ, очевидно, есть въ выводѣ какое-то недоразумѣніе. Но это противорѣчіе исчезнетъ, когда мы приведемъ еще одно (алгебраическое) доказательство закона Авогадро, состоящее въ слѣдующемъ.

Существуютъ законы, связывающіе скорость прохожденія газовъ черезъ малыя отверстія съ ихъ плотностью. Равные газы, взятые при одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, т.е. при одномъ и томъ-же давленіи и при одной температурѣ, проходятъ черезъ малыя отверстія съ неодинаковой скоростью (эффузія). Найдено, что „скорости эффузіи газовъ обратно пропорціональны корнямъ квадратнымъ изъ ихъ плотностей". Если обозначимъ черезъ c и c' скорости эффузіи двухъ газовъ, а черезъ D и D' - ихъ плотности, то законъ этотъ выразится формулой такъ:

$$c : c' = \sqrt{D'} : \sqrt{D}$$

Кинетическая теорія газовъ предполагаетъ, что газы состоятъ изъ малыхъ матеріальныхъ частичекъ, находящихся въ постоянномъ движеніи, причемъ это движеніе - прямолинейное. Ударяясь о стѣнки сосуда, они производятъ то, что мы называемъ давленіемъ газа. Они эластичны и, ударяясь о стѣнки сосуда, отскакиваютъ, сохраняя однако живую силу движенія. - Если это такъ, то тогда скорость эффузіи должна быть пропорціональна средней скорости ихъ поступательнаго движенія. Въ

видну этого мы можемъ заключить нашу скорость эффузіи средней скоростью движенія частичекъ. Если обозначимъ черезъ v и v' эти скорости, то:

$$v : v' = \sqrt{D'} : \sqrt{D}$$

Если мы возьмемъ наши газы въ равныхъ объемахъ, то мы можемъ заключить плотности вмѣсто этихъ объемовъ:

$$v : v' = \sqrt{P'} : \sqrt{P}$$

Предположимъ, что малѣйшая материальная частица одного газа вѣситъ p, другого - p'; число частицъ въ первомъ объемѣ - n, во второмъ - n'. Тогда вѣсъ объема перваго газа можемъ выразить черезъ np, второго - $n'p'$. Слѣд.,

$$v : v' = \sqrt{n'p'} : \sqrt{np}.$$

Намъ надо доказать, что $n = n'$. Для этого приведемъ слѣдующее разсужденіе. Если мы имѣемъ два газа, взятые при одинаковыхъ условіяхъ, т. е. при одномъ и томъ-же давленіи, при одной и той-же температурѣ, то живая сила частицъ этихъ газовъ будетъ одна и та-же. Дѣйствительно, если слѣдовательно эти два газа, то не замѣтимъ увеличенія температуры и давленія. А между тѣмъ, если-бы живая сила одного газа не была-бы равна живой силѣ другого, то при смѣшеніи этихъ газовъ получилась-бы

новая живая сила, что и вызвало-бы повышение температуры. - Известно, что живая сила равняется половинѣ произведенія изъ массы на квадратъ скорости. А такъ какъ мы пришли къ заключенію, что живыя силы нашихъ газовъ равны, то:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{m'v'^2}{2}$$

$$v^2 : v'^2 = m' : m.$$

Какъ-бы ни были малы массы, онѣ всегда пропорціональны весамъ:

$$m' : m = p' : p. \quad \text{Или: } v^2 : v'^2 = p' : p$$

$$v : v' = \sqrt{p'} : \sqrt{p}$$

Соединяя это выраженіе съ формулой:

$$v : v' = \sqrt{n'p'} : \sqrt{np},$$

находимъ: $\frac{n'p'}{np} = \frac{p'}{p}$ Откуда: $n = n'$.

- Вышеприведенный законъ Эрфуріи одинаково примѣнимъ къ простымъ и сложнымъ газамъ; въ разсужденіяхъ нашихъ нигдѣ также не входило понятія о простомъ или сложномъ тѣлѣ. Слѣд., эти разсужденія справедливы, какъ для простыхъ, такъ и для сложныхъ газообразныхъ тѣлъ, т.е. мы можемъ сказать, что: „въ равныхъ объемахъ газообразныхъ тѣлъ, какихъ-бы то ни было, простыхъ или сложныхъ, заключа-

ется равное число материальных частиц."

- Но тогда мы должны сходующий вывод. Из предыдущего мы знаем, что, если имеем n частиц HCl, то атомов H в равном HCl объеме будет 2n. Сопоставив это с нашим выводом закона Авогадро, мы должны принять, что атомы H находятся в этом объеме не отдельно, а сложенными по два, т. е. что „материальная частица водорода состоит из двух атомов". Только в таком случае число материальных частиц в равных объемах будет одинаково.

Итак, исходя из закона Авогадро, мы должны принять, что атомы элементов не находятся в свободном состоянии, но часть сродства их удовлетворена, хотя и такими-же атомами. Спец., надо приложить посторонюю энергию для того, чтобы отделить, напр., два соединенные атома H друг от друга. А отсюда уже понятно, почему простые тела не обладают большим химическим сродством, чем сложные. -

— Все сказанное относится к телам, материальная частица которых состоит из двух атомов. Но есть элемен-

ты, въ которыхъ атомы находятся въ отдѣльномъ состояніи. Такъ, наблюденія надъ плотностью паровъ нѣкоторыхъ летучихъ металловъ (Hg, Zn) показали, что при очень высокой t° молекулы раздѣляются, и атомы появляются въ отдѣльности. Есть также простыя тѣла, частица крыхъ состоитъ изъ бо́льшаго числа атомовъ, чѣмъ 2. Такъ, озонъ - особое видоизмѣненіе кислорода - трехъатоменъ; отличіе въ свойствахъ этого тѣла отъ свойствъ кислорода и объясняется тѣмъ, что частица озона содержитъ 3 атома O, а не 2, какъ частица этого послѣдняго. Но эти указанные нами случаи суть только отступленія отъ правила о двухъатомности частицы, которое мы можемъ считать общимъ.

Теперь мы можемъ точнѣе опредѣлить понятіе объ атомѣ и частицѣ. Атомъ есть малѣйшая частица простого тѣла, могущая существовать въ соединеніи, а матеріальная частица - малѣйшая часть тѣла, могущая существовать въ свободномъ состояніи.

Руководствуясь формулой Жерара, мы легко находимъ вѣсъ атома элемента.

Определяя плотность тела въ газообразномъ состояніи и сравнивая ее, мы получаемъ вѣсъ частицы; для того-же, чтобы узнать вѣсъ атома, мы дѣлимъ частичный вѣсъ на число атомовъ въ частицѣ, т.е. по общему правилу на 2.- Но формула Жерара примѣнима только для тѣлъ, могущихъ переходить въ паро-или газообразное состояніе и, слѣд., для многихъ тѣлъ не годится. Поэтому весьма существенно указать на другой способъ опредѣленія частичнаго и атомнаго вѣса.

Законъ теплоемкости; законъ Дюлонга и Пти.-

Различныя тѣла требуютъ неодинаковаго количества тепла для того, чтобы ихъ нагрѣть на одно и то-же число градусовъ. Если мы возьмемъ 50 гр. воды при 100° и 50 гр. воды при 0° и смѣшаемъ ихъ, то получимъ 100 гр. смѣси, температура которой будетъ средняя; т.е. 50°. Но если возьмемъ 50 гр. воды при 0° и прильемъ къ ней 50 гр. ртути при 100°, то t° смѣси окажется равною лишь 1,7°. Это указываетъ намъ на то, что въ 50 гр. ртути при 100° находится тепла гораздо меньше, чѣмъ въ 50 гр. воды при той-же t°, и во столько разъ мень-

ше, во сколько 1,7 меньше 50. Это отношение мы и называемъ „теплоемкостью". Опыты дали, что изъ всѣхъ тѣлъ наибольшей теплоемкостью обладаетъ вода. Поэтому теплоемкость ея принимаютъ за единицу, и теплоемкости другихъ тѣлъ выражаютъ дробями. — Сравнивая теплоемкости элементовъ съ ихъ атомными вѣсами, Дюлонгъ и Пти пришли къ слѣдующему закону: „теплоемкости тѣлъ обратно пропорціональны ихъ атомнымъ вѣсамъ".

Если обозначимъ черезъ a и b - элементы, черезъ C_a и C_b - ихъ теплоемкости, черезъ P_a и P_b - ихъ атомные вѣса, то получимъ слѣдующее соотношеніе:

$$C_a : C_b = P_b : P_a$$

Или:

$$C_a \cdot P_a = C_b \cdot P_b$$

Но т.к. подъ a и b мы вправѣ подразумѣвать какіе элементы, то можемъ написать:

$$C_a \cdot P_a = C_b \cdot P_b = Const,$$ т.е. произведеніе теплоемкости на атомный вѣсъ есть величина постоянная" для всѣхъ элементовъ.

Эта величина для жидкихъ и твердыхъ тѣлъ одна, потому что теплоемкость

въ данномъ случаѣ опредѣляется относительно воды, а для газовъ-другая, ибо теплоемкость ихъ опредѣляется относительно воздуха. Число это для твердыхъ и жидкихъ тѣлъ равно приблизительно 6,4. Но законъ этотъ, какъ и всякій эмпирическій законъ, имѣетъ исключенія; такъ, ими не подчиняются элементы: боръ, кремній, углеродъ, и почему мы поймемъ впослѣдствіи. Для металловъ неизвѣстно исключеній: всѣ они очень строго подчиняются этому закону, а для металловъ послѣдній и имѣетъ главнымъ образомъ большое значеніе. (выборъ изъ нѣсколькихъ эквивалентовъ одного.)

Для газовъ законъ этотъ сохраняется очень строго; постоянное число для нихъ равно = 2,4.

Наибольшее колебаніе показываютъ жидкости. Намъ станутъ понятны эти колебанія, если мы примемъ въ разсчетъ, что жидкое состояніе тѣла есть самое неправильное (самое правильное - газообразное, въ которомъ частицы отдѣлены другъ отъ друга и не связаны сцѣпленіемъ) и что коэффиціенты расширенія жидкостей

не одинаковы, а сильно колеблятся.
Въ виду отступленій жидкостей отъ закона Дюлонга и Пти, методъ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ, основанный на этомъ законѣ, употребляется только по отношенію къ твердымъ тѣламъ и преимущественно къ металламъ.
—Въ послѣднее время найденъ еще одинъ методъ для опредѣленія частичнаго вѣса, весьма сильно распространившійся въ наукѣ и оказавшійся очень плодотворнымъ. Это- кріоскопическій методъ, принадлежащій Раулю, и потому называемый также „раулевскимъ методомъ". Этотъ методъ даетъ возможность опредѣлять частичный вѣсъ и для веществъ, не превращающихся въ паробразное состояніе, и основывается на слѣдующемъ усмотрѣнномъ Раулемъ свойствѣ растворовъ: „пониженіе точки замерзанія раствора находится въ зависимости отъ частичнаго вѣса содержащагося въ этомъ растворѣ вещества".
Мы не войдемъ въ подробности изслѣдованій Рауля, а укажемъ лишь самый принципъ кріоскопическаго метода.
Если вѣзъмемъ 100 частицъ (молекулъ) растворителя (бензолъ, уксусная кислота и др.)

и растворимъ въ немъ 1 частицу какого-либо тѣла, то замѣчается постоянное понижение температуры приблизительно на 0,62°C. Вообще: если на 100 гр. растворителя возьмемъ N част. растворяемаго тѣла, то понижение температуры оказывается равнымъ приблиз. 0,62°. n. Такимъ образомъ, приготовивъ опредѣленный по вѣсу растворъ даннаго вещества и опредѣливъ затѣмъ понижение t°, мы можемъ сперва по формулѣ: $d = k.n$, гдѣ d - данная опытомъ, а k = приблиз. 0,62°C, вычислить n или число частицъ растворенного вещества: $n = \frac{d}{k}$, а затѣмъ весьма просто опредѣлить и частичный вѣсъ этого вещества. Такъ, полагая, что част. вѣсъ = x и что имѣется растворъ, содержащій a гр. растворителя и b гр. вещества, будемъ имѣть:

$$\frac{ax}{k} = 100 \cdot \frac{b}{a},$$

откуда: $x = \frac{100 \cdot b \cdot k}{a \cdot d}$

Обратимся теперь къ описанію частныхъ свойствъ элементовъ. Необходимость изучать эти частныя свойства указываетъ намъ на еще не высокое развитіе

химіи въ научномъ отношеніи: задачу и цѣль науки составляютъ именно тѣ законы, тѣ немногія простыя истины, логическое развитіе которыхъ обнимаетъ собою всѣ частности.

Уже съ давнихъ поръ существуетъ дѣленіе всѣхъ элементовъ на металлы и не-металлы или металлоиды. Металлы можно характеризовать такъ: это тѣла непрозрачныя, хорошо проводящія теплоту и электричество и ковкія. Тѣла, не имѣющія совокупности этихъ свойствъ, наз. металлоидами. Но рѣзкой границы между металлами и металлоидами нѣтъ; существуютъ даже переходные элементы, представляющіеся по наружному виду металлоидами, но тѣмъ не менѣе вполнѣ обнаруживающіе химическій характеръ металловъ; и наоборотъ. Такъ, олово проявляетъ рѣзко свои металлическія свойства (одинъ изъ самыхъ ковкихъ металловъ), а между тѣмъ по своимъ химическимъ свойствамъ оно ближе подходитъ къ категоріи металлоидовъ.

Но не смотря на эти переходы, в. общемъ раздѣленіе элементовъ на металлы и металлоиды довольно рѣзкое. Оно оправдывается и при разсмотрѣ-

ній химическихъ свойствъ элементовъ. Такъ, металлоиды сравнительно легко соединяются съ H, металлы-же или вовсе не соединяются съ нимъ, или соединяются весьма трудно, давая весьма непрочныя соединенія. Точно также, при электролизѣ соединеній металловъ съ металлоидами, металлы всегда выдѣляются на отрицательномъ полюсѣ, а металлоиды - на положительномъ; въ виду чего металлы называютъ иначе электроположительными элементами, а металлоиды - электроотрицательными.

Изложеніе нашего курса химіи мы начнемъ съ группы металлоидовъ, причемъ будемъ группировать вмѣстѣ элементы, имѣющіе общія свойства. Но въ началѣ такой группировки мы держаться не будемъ, т. к. является почти необходимымъ разсмотрѣть прежде всего соединенія двухъ весьма важныхъ элементовъ - водорода и кислорода. Замѣтимъ при этомъ, что эти два элемента не только не сходны между собою, но даже противоположны: водородъ относится къ металламъ, а кислородъ - рѣзкій представитель металлоидовъ.

Металлоиды.

Водородъ.

H=1.

Водородъ (Hydrogenium) принадлежитъ къ числу простыхъ тѣлъ, очень распространенныхъ на землѣ. Но въ свободномъ состояніи онъ встрѣчается на землѣ только въ исключительныхъ случаяхъ; такъ, онъ содержится въ очень небольшихъ количествахъ въ вулканическихъ газахъ. Главнымъ-же образомъ онъ встрѣчается въ видѣ соединеній, изъ коихъ самое распространенное - вода, соединеніе его съ кислородомъ.

Полученіе. Въ свободномъ состояніи водородъ можетъ быть полученъ изъ многихъ тѣлъ; но ближе всего, конечно, взять для этого воду и отнять отъ нея кислородъ. Понятно, что для этого надо дѣйствовать на воду такимъ веществомъ, кое отнимало-бы отъ воды кислородъ, имѣло-бы, какъ говорятъ, большую степень сродства къ кислороду, чѣмъ водородъ, давало-бы съ кислородомъ болѣе прочное соединеніе. Такихъ веществъ имѣется очень много, но между ними самою большею энергіею въ этомъ отно-

ними обладают так наз. „щелочные металлы", а между ними - два натрій (Na) и калій (K). Первый находится в обыкновенной поваренной соли, второй - в поташе. Оба они легче воды, мягки, легко окисляются на воздухе. Приведя тот или другой из них в соприкосновение с водою, можно получить количество H, соответствующее количеству взятого металла. Опыт этот производится следующим образом: В стеклянный цилиндр (фиг. №8), наполненный ртутью и опрокинутый над ртутною ванною, вводят сперва воду, которая по легкости всплывает на верх и собирается в верхней части цилиндра; а затем кусочек металлического натрія. При этом, т.к. все металлы растворяются в ртути, давая амальгамы или сортучки, то натрій мы предварительно завертываем в бумажку. Натрій, вследствіе своего малого удельного веса, всплывает на поверхность воды в цилиндре и отнимает у нея O, с коим соединяется, тогда как H воды выделяется в свободном состояніи. При этом уровень ртути в цилиндре сильно понижается от

образования H.

Полученное соединение Na съ O содержитъ въ себѣ Na, O воды и половинное количество закиснавшагося въ водѣ H. Это - такъ нав. „ѣдкій натръ" или „гидратъ окиси натрія" - NaOH. Испытывая его дѣйствіе на лакмусъ, мы замѣчаемъ, что онъ красный цвѣтъ переводитъ въ синій, слѣд., представляетъ собою основаніе.

Реакцію можно изобразить такъ:

$$H_2O + Na = NaOH + H$$

Но частица H состоитъ изъ двухъ атомовъ и, слѣд., мы должны написать:

$$2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2.$$

Описанный способъ полученія H, хотя онъ весьма удобенъ и простъ, не представляется однако удобнымъ, вслѣдствіе дороговизны щелочныхъ металловъ; поэтому въ лабораторіяхъ для полученія H употребляютъ болѣе дешевые металлы: цинкъ (Zn) и желѣзо (Fe).

Мы видѣли, что Na и K дѣйствуютъ на воду при обыкновенной t°. Другіе металлы дѣйствуютъ на воду только при повышенной t° и уже не столь энергично; это - металлы болѣе тяжелые, чѣмъ Na и K. Такъ, кальцій (Ca) вытѣсняетъ H изъ воды только при нагр-

рования и действует менее энергично. Еще более тяжелые металлы - цинк, железо выделяют из воды H только при накаливании. Но если взять цинк мелкоразделенный (цинковая пыль) и воду горячую, то реакция идет более успешно, и ее мы можем изобразить так:

$$Zn + 2H_2O = ZnH_2O_2 + H_2.$$

Но если прильем к воде какой-либо кислоты, положим серной (H_2SO_4), то реакция образования H пойдет крайне энергично, причем следует заметить, что не кислота, разлагаясь, дает H, а вода. Здесь мы встречаемся с фактом совокупления двух реакций. Сам-бы цинк разлагал воду, то имели-бы реакцию:

$$Zn + 2H_2O = ZnH_2O_2 + H_2;$$

когда-же приливаем какой-либо кислоты, то прибавляется новая реакция, в силу сродства основания ZnH_2O_2 к кислоте; две эти реакции сочетаются, следствием чего и является более энергичное разложение воды. Здесь кислота усиливает выделение H из воды цинком; она как-бы присоединяет свою энергию к энергии цинка, энергию, направленную на то, чтобы

цинкъ образовалъ соединеніе ZnH_2O_2, къ которому она, какъ къ основанію, имѣетъ сильное сродство.

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

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

Отсюда видимъ, что вода, взятая до реакціи, получается и по окончаніи реакціи; слѣд., мы можемъ не принимать ее въ разсчетъ, и тогда реакція изобразится такъ:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Или: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$.

Что вода при добываніи этимъ способомъ H сначала разлагается цинкомъ, а потомъ вновь образуется отъ дѣйствія кислоты, и что Zn не вытѣсняетъ H изъ кислоты, видно изъ слѣдующаго. Если облить Zn крѣпкой H_2SO_4, то H выдѣляться не будетъ; если-же прибавимъ хотя немного воды, то отдѣленіе H будетъ происходить очень энергично.

Вмѣсто Zn можно для полученія H взять и желѣзо, кое имѣетъ то преимущество передъ Zn, что дешевле его. Но обыкновенно употребляется все-таки Zn, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что желѣзо всегда содер-

жить въ себѣ примѣси углерода, дающаго съ H - соединеніе-углеродистый водородъ; т. о. H получается нечистый, а кромѣ того углеродистый водородъ есть газообразное вещество съ очень непріятнымъ запахомъ.

Укажемъ еще на одинъ способъ полученія H; это - разложеніе водянаго пара посредствомъ металлическаго желѣза при возвышенной t°. Здѣсь въ сущности происходитъ совершенно та-же реакція, какъ и при дѣйствіи на воду металлическаго натрія: какъ Na замѣщаетъ H въ водѣ, такъ и Fe способно производить такое-же замѣщеніе; вся разница въ томъ, что Na разлагаетъ воду при обыкновенной t°, а Fe - только при оч. сильномъ накаливаніи. Опытъ производится т. о: въ фарфоровую трубку помѣщаютъ желѣзные опилки и подвергаютъ ее дѣйствію сильнаго жара; затѣмъ пропускаютъ черезъ нее водяной паръ, кот̆рый, приходя въ соприкосновеніе съ Fe, отдаетъ ему O, чрезъ что H его дѣлается свободнымъ и выходитъ изъ другого конца трубки вмѣстѣ съ неразложившимся водянымъ паромъ.

— Снарядовъ, употребляемыхъ для до-

бывания водорода существует очень много. Простейший из них следующий (Рис. № 9). В двугорлую или бульбовую склянку помещают некоторое количество цинка. Цинк для сильнейшего действия на кислоту должен представлять большую поверхность прикосновения, чтобы в данное время могли приходить в соприкосновение наибольшия количества действующих веществ; поэтому цинк берут в разработанном виде, зернёный, который можно получить, плавя цинк и выливая его с некоторой высоты в воду. В одно горло склянки вставляется воронка, идущая до дна для того, чтобы принятая жидкость препятствовала удалению H через эту воронку. Для выхода же газа предназначается особая газоотводная трубка, вставленная посредством пробки в другое горло склянки и оканчивающаяся в водяной ванне под отверстием стеклянного цилиндра, наполненного водою. Если станем приливать в склянку кислоты, то заметим в цилиндре отделение пузырьков газа, который и есть водород. Заметим,

что не слѣдуетъ никогда собирать первое количество выдѣляющагося H, такъ какъ въ немъ находится примѣсь воздуха, бывшаго въ приборѣ; надо дождаться, пока выдѣляющійся газъ не вытѣснитъ всего заключавшагося въ приборѣ воздуха.

Выдѣленіе газа въ описанномъ приборѣ идетъ непрерывно до истощенія дѣйствующихъ веществъ. Такъ какъ во многихъ случаяхъ необходимо управлять выдѣленіемъ газа по произволу, то для этого приспособлены другіе приборы, изъ коихъ мы опишемъ приборъ Киппа. (Фиг. № 10). Приборъ этотъ состоитъ изъ двухъ стеклянныхъ, соединенныхъ между собою, шаровъ a и b. Шаръ b имѣетъ вверху отверстіе, въ коемъ вставляется шаръ c, оттянутый въ коническую трубку, доходящую почти до дна шара a, и оканчивающійся воронкой. Въ средній шаръ кладутъ цинкъ, а въ верхній наливаютъ сѣрной кислоты. Если затѣмъ открыть кранъ газоотводной трубки d, то воздухъ начнетъ выходить изъ прибора, а кислота изъ верхняго шара c переливаться въ нижній шаръ a; наполнивъ пос-

лодній, она поднимется въ шаръ в и начнетъ дѣйствовать на цинкъ, слѣдствіемъ чего явится выдѣленіе H изъ трубки d. Сами закроемъ кранъ, то газъ вытѣснитъ кислоту изъ шара в, и выдѣленіе H прекратится. Сами снова открыть кранъ, то H выходитъ изъ прибора, давленіе въ приборѣ уменьшается, кислота поднимается до уровня цинка, и выдѣленіе H снова начинается. — Къ верхнему шару снаряда иногда прикрѣпляется еще изогнутая съ расширеніемъ трубка, наз. предохранительной; назначеніе ея - не пропускать на воздухъ газовъ, развивающихся въ приборѣ, т. к. эти газы бываютъ часто съ непріятнымъ запахомъ, а иногда даже и ядовиты. Въ трубку эту наливается какая-либо жидкость, слой крой и прекращаетъ сообщеніе между содержимымъ прибора и наружной атмосферой. — Водородъ, получаемый разными способами, обыкновенно не бываетъ чистъ, а содержитъ разныя примѣси, частью неизбѣжныя, какъ напр., влажность, частью зависящія отъ матеріаловъ, употребляемыхъ для его добыванія. Такъ, продажные цинкъ и желѣзо

никогда не бываютъ чистыми, а содержатъ равныя примѣси. Въ желѣзѣ находится углеродъ, дающій съ H соединеніе - углеродистый водородъ, въ цинкѣ кромѣ углерода - еще мышьякъ, хотя и въ очень небольшомъ количествѣ, но дающій съ H соединеніе - мышьяковистый водородъ, газообразное вещество, легко реагирующее съ другими тѣлами и сильно затемняющее поэтому наблюденія надъ водородомъ. Примѣси зависятъ также и отъ употребляемыхъ кислотъ. Если берется сѣрная кислота, то при дѣйствіи ея на цинкъ, когда масса сильно разогрѣется, и особенно, если кислота - крѣпкая, то H въ моментъ образованія дѣйствуетъ на кислоту, результатомъ чего являются газообразные продукты раскисленія: сѣроводородъ, сѣрнистый ангидридъ. Если берется хлористо-водородная кислота, то токъ водороднаго газа уноситъ и частицы кислоты. Такимъ образомъ намъ приходится имѣть дѣло со слѣдующими примѣсями: углеродистый и мышьяковистый водородъ, сѣроводородъ, сѣрнистый ангидридъ, сѣрная и хлористо-водород-

ная кислоты, влажность. Но так как
Hесть элемент индифферентный, трудно реагирующий, то примѣси эти легко удалить. Для этого пропускают Hчерезъ ряд U-образных, соединенных между собою трубок, содержащих вещества, долженствующия отнять примѣси. (Рис. № 10). Въ 1-ую трубку находятся кусочки пемзы, (минеральное вещество, очень пористое, состоящее изъ кремневых соединений - силикатов; кислоты на нее не дѣйствуют) смоченныя растворомъ хлористой ртути (сулемы), края задерживает лишьковистый водород и сероводород, образуя съ ними нелетучия соединения. Пемза употребляется здесь для того, чтобы поверхность прикосновения была больше и очищение совершалось быстрее. Во 2-ую трубку находится пемза, смоченная растворомъ ѣдкаго натра (NaOH), крый, как сильное основание, будет задерживать всѣ примѣси, имѣющия кислотныя свойства, напр., HCl, сернистый ангидрид. 3-я трубка наполнена хлористым кальцием, веществом, задерживающим водяные пары, и, наконец, 4-я трубка, въ виду того, что хлористый кальций не задерживает

всей влаги, наполняется пемзой, пропитанной крѣпкой сѣрной кислотой, веществомъ, наиболѣе сильно обезвоживающимъ. (сильнѣе ея обезвоживаетъ лишь фосфорный ангидридъ P_2O_5). - Когда не требуется особенной очистки, то употребляютъ чистые матеріалы Такъ, берутъ цинкъ, освобожденный отъ мышьяка и углерода, а сѣрную кислоту не особенно крѣпкую; тогда вся очистка сводится лишь къ осушенію.

Физическія и химическія свойства водорода.

Водородъ представляетъ собою безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса, самый легкій изъ всѣхъ извѣстныхъ газовъ. Онъ почти въ 14,5 разъ легче воздуха; плотность его по отношенію къ этому послѣднему = 0,069 и часто принимается за единицу. Что водородъ гораздо легче воздуха, можно показать на слѣдующемъ опытѣ. На одномъ концѣ коромысла чувствительныхъ вѣсовъ (Фиг. № 11) привѣшивается опрокинутая колба, наполненная воздухомъ и закрытая пробкой съ

пропущенными через нее двумя трубками. Колба вместе со трубками уравновешивается предварительно соответствующим грузом; но если затем через одну из трубок пропустить в колбу осушенный водород, то гайка с грузом перетянет. О легкости водорода можно судить также из того, что наполненный им коловиевый баллон быстро поднимается кверху, будучи предоставлен самому себе. — Пользуясь легкостью H, его можно собирать в цилиндр, опрокинутый отверстием книзу, заставляя его вытеснять из последнего воздух, а также можно переливать его из нижнего цилиндра в верхний. (Рис. № 12). Сам переливать его в цилиндр так, как переливают жидкости, т.е. сверху вниз, то в цилиндре не останется H: весь он, по своей легкости, тотчас будет выходить и смешиваться с воздухом. Но если будем наполнять водородом цилиндр, обращенный отверстием книзу, то он не будет выходить из цилиндра или, правильнее, будет только очень медленно смешиваться с воздухом.

Малая плотность H объясняет и многия другия замечательныя свойства этого

гава; такъ, H чрезвычайно легко диффундируетъ, очень скоро вытекаетъ изъ тонкихъ отверстій, обладая наибольшею быстротою движенія своихъ частицъ. Это можно показать на слѣдующемъ опытѣ (Рис. №13). Берется одинъ изъ тѣхъ глиняныхъ, пористыхъ цилиндровъ, какіе употребляются для составленія гальваническихъ элементовъ. Такой цилиндръ a посредствомъ каучуковой пробки и стеклянной трубки b соединяется съ сосудомъ c, содержащимъ воду. (для видимости опыта воду подкрашиваютъ лакмусомъ). Сосудъ c плотно закрытъ пробкой, черезъ которую, кромѣ трубки b проходитъ еще трубка d, доходящая до дна сосуда и оканчивающаяся сверху тонкимъ отверстіемъ. Цилиндръ a покрывается стекляннымъ колпакомъ e, въ который черезъ трубку f проводятъ осушенный H. — Между водородомъ, наполняющимъ колпакъ, и воздухомъ, находящимся внутри пористаго цилиндра, происходитъ диффузія, и т. к. скорости истеченія газовъ черезъ малыя отверстія обратно пропорціональны корнямъ квадратнымъ изъ ихъ плотностей, то H диффундируетъ въ $\sqrt{14,45} = 3,8$ раза быстрѣе, чѣмъ воздухъ. Въ силу этого давленіе внутри цилиндра

сильно увеличивается, и вода изъ сосуда С будетъ выбрасываться фонтаномъ. Когда затѣмъ черезъ нѣкоторое время установится равновѣсіе, то снимемъ колпакъ с и прекратимъ выдѣленіе H. Тогда произойдетъ обратное явленіе: водородъ станетъ быстро вытекать изъ цилиндра, тогда воздухъ притекать въ цилиндръ; давленіе внутри цилиндра сильно уменьшится, и если мы трубку в полностью ниже уровня жидкости, то увидимъ, какъ эта послѣдняя станетъ быстро подниматься по ней вверхъ.

Водородъ обладаетъ еще однимъ свойствомъ, состоящимъ въ какой-то связи съ его способностью диффундировать. Если пропускать H черезъ платиновую трубку, то пока трубка холодная, у выходного отверстія ея будетъ получаться столько-же H, сколько было его пропущено; но если трубку накаливать, то H получается меньше. Водородъ т.о. какъ-бы проходитъ черезъ стѣнки трубки и, слѣд., платина дѣлается при накаливаніи какъ-бы проницаемой для H. Оказывается, что это обстоятельство зависитъ отъ способности H растворяться въ металлахъ. Этою способностью разные металлы обладаютъ въ равной

ной степени; въ высшей степени обладаютъ его платина и ея спутники: палладій и др., особенно-же палладій. По наблюденіямъ Грема 1 об. палладія способенъ поглотить до 900 об. H; при этомъ палладій увеличивается въ объемѣ и хрупкій видъ его становится мягкимъ. Грему видѣлось сходство между способностью H къ соединеніямъ и его поглощеніемъ металлами, но назвалъ это поглощеніе „окклюзіею", потому что не получилъ опредѣленныхъ соединеній. Въ такомъ окклюзированномъ состояніи H находится въ аэролитахъ, и этотъ фактъ въ связи съ спектральными наблюденіями показываетъ, что H значительно распространенъ въ космическихъ пространствахъ, и что въ этомъ отношеніи онъ отличается отъ кислорода, присутствіе кораго въ солнечной атмосферѣ было открыто лишь недавно, да и то въ весьма незначительныхъ количествахъ. —

Водородъ сгущается въ жидкость труднѣе всѣхъ остальныхъ газовъ, и долгое время онъ считался постояннымъ газомъ. Опыты дали любопытный результатъ, что газы, легко сгущаемые въ жидкость, какъ напр., углекислота предста-

ляютъ значительныя и притомъ отрицательныя отступленія отъ закона Маріотта, т.е. они сжимаются больше, чѣмъ совершенные газы. Водородъ, наоборотъ, представляетъ при всѣхъ давленіяхъ положительную сжимаемость, т.к. онъ и при большихъ давленіяхъ (выше 100 ат.) представляетъ положительныя отступленія отъ закона Маріотта, т.е. сжимается онъ меньше, чѣмъ газы совершенные. Изъ этихъ наблюденій и отрицательныхъ результатовъ, полученныхъ изъ попытокъ сжатія при такихъ даже высокихъ давленіяхъ, какія примѣнялись въ опытахъ Эндріуса (об. газа уменьшалася въ 500 разъ) и Натгерера (ок. 2890 атм.), было выведено сначала заключеніе, что существуютъ такіе газы (постоянные), между частицами коихъ не существуетъ сцѣпленія. Но изъ теоретическихъ соображеній оказалось, что ошибка при сжатіи заключалась въ предвзятомъ мнѣніи, что давленіе и охлажденіе могутъ заключить другъ друга. (для нѣкоторыхъ газовъ, напр. углекислоты, хлора, легко сжижаемыхъ въ жидкость, это дѣйствительно, наблюдается.)

Когда-же примѣнили къ газамъ это-

временное действие этих двух сил, то все газы, считавшиеся постоянными: H_2O, N_2 и др., были сжижены в жидкость. По H_2 трудно всех постоянных газов сжижается в жидкость, и относительно его сжижаемости до сих пор еще существует сомнение. Пикте первый достиг H_2 (при $-140°$ C и 600 ат.) и описывает его сжиженную струю, как непрозрачную, металлического вида; Ольшевский-же описывает сжиженный H_2, как бесцветную, прозрачную жидкость. Это разногласие объясняется тем, что как Пикте, так и Ольшевский наблюдали сжиженный H_2 в течении лишь одного момента, т.к. он быстро переходил в газообразное состояние.

По связи с трудною сжижаемостью H_2 в жидкость и растворимость его в воде и других жидкостях очень мала. Так, 100 об. воды при 0° и 760 mm дав. растворяют лишь 1,9 об. H_2.

Одним из выдающихся свойств H_2 является его горючесть. H_2, выходящий из прибора легко зажечь (Рис. № 14), и он тогда горит на воздухе бесцветным, слабо-светящимся пламенем(*) Вещество, получающееся при горении

На воздухѣ, есть вода. Что это такъ, видно изъ того, что во время горѣнія, если держать взятую даже высушенную Н, образуется вода, которая, охлаждаясь на стѣнкахъ сосуда, въ коемъ происходитъ горѣніе, скопляется въ капли, и можетъ быть собрана. Для этого лучше всего надъ пламенемъ горящаго въ воздухѣ Н, укрѣпить воронку (Рис. №15) и изъ нея аспираторомъ вытягивать воздухъ. Струя воздуха унесетъ весь образовавшійся водяной паръ, который, охлаждаясь въ колбѣ А, дастъ капли воды на ея стѣнкахъ.

Соединеніе Н съ О происходитъ только при слѣд. условіяхъ: при повышеніи t° (прим. до 700°), при дѣйствіи электриче-

---

(x) Пламя Н не приходится обыкновенно наблюдать безцвѣтнымъ, что объясняется присутствіемъ въ атмосферѣ пыли, края, попадая въ пламя, сообщаетъ ему то или другое окрашиваніе, такъ и тѣмъ, что стеклянный конецъ газоотводной трубки сообщаетъ пламени желтое окрашиваніе, зависящее отъ присутствія паровъ металла натрія, содержащагося въ стеклѣ. Для того, чтобы получить пламя Н безцвѣтнымъ, необходимо выгнать изъ

кой искры или подъ сильнымъ давленіемъ. При обыкновенной t° такое соединеніе происходитъ подъ вліяніемъ мелкораздробленной платины, получающейся при прокаливаніи платины или нѣкоторыхъ ея соединеній, и называемой „губчатой платиной". Если на такую платину пустить струю водорода, то этотъ послѣдній загорается. Это обстоятельство можно объяснить тѣмъ, что губчатая платина сгущаетъ на своей поверхности газы; сгущеніе это сопровождается значительнымъ повышеніемъ t°, и когда платина раскалится, то сгущенный въ ней H загорается. Но это оказы-

---

изъ платиноваго наконечника, или-же заставить горѣть H въ атмосферѣ, абсолютно не содержащей пыли.

Смѣсь H съ воздухомъ, наз. „гремучимъ газомъ", будучи зажжена сильно взрываетъ; поэтому прежде, чѣмъ зажигать водородъ, выходящій изъ прибора, слѣдуетъ дождаться, пока весь воздухъ изъ прибора не будетъ вытѣсненъ водородомъ.

вается не такъ просто. Такъ, предполагаютъ, что ассоціація поверхности дѣйствуютъ на газообразныя тѣла разлагающимъ, разъединяющимъ образомъ. Цѣлыя молекулы газообразнаго тѣла подъ вліяніемъ молекулярныхъ силъ, еще мало изслѣдованныхъ, появляются здѣсь въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ. Если-же это такъ, то тогда загораніе H подъ вліяніемъ губчатой платины объясняется тѣмъ, что H и O воздуха вступаютъ не въ видѣ молекулъ, а въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ и, слѣд., гораздо легче вступаютъ въ реакцію.

Вышеупомянутая способность платины утилизируется для устройства такъ наз. „водороднаго огнива". Приборъ этотъ состоитъ изъ стекл. цилиндра a, (Рис. № 16), въ крый опускается стеклян. колоколъ b, сниву открытый, а сверху снабженный краномъ. Внутри этого колокола подвѣшивается кусокъ цинка, а въ пространство между стѣнками цилиндра и колокола наливается сѣрная кислота. Если открыть кранъ, то кислота изъ сосуда a войдетъ въ колоколъ и придетъ въ соприкосновеніе съ цинкомъ; тогда нач-

нется выдѣленіе H, который и загорается, попадая по выходѣ изъ крана на поддержку съ губчатой платиной. Если затѣмъ кранъ закрыть, то H вытѣснитъ опять кислоту въ сосудъ a, и выдѣленіе H прекратится. Неудобство этого прибора состоитъ въ томъ, что губчатая платина скоро портится и потому требуется постоянное ея подновленіе; для этого ее прокаливаютъ или кипятятъ въ азотной кислотѣ, кра я не растворяетъ платины, но удаляетъ всѣ нечистоты.

Будучи самъ горючимъ, H не поддерживаетъ горѣнія и, если зажженную свѣчу ввести въ опрокинутый цилиндръ, наполненный H, то H загорается у отверстія цилиндра, свѣча-же въ глубинѣ цилиндра гаснетъ. (Рис. № 17)

Гремучій газъ. Водородъ, если зажечь его по выходѣ изъ снаряда, горитъ спокойно; но если къ стклянкѣ, наполненной смѣсью H съ O, поднести пламя, то такая смѣсь воспламеняется съ сильнымъ взрывомъ, причемъ взрывъ наиболѣе силенъ, если смѣсь состоитъ изъ 1 об. O и 2 об. H. Такая смѣсь H съ O носитъ названіе „гремучаго газа".

Это обстоятельство объясняется тѣмъ,

что соединение этих двух газов влечет за собою сильное повышение t° (до 2000°), вследствие чего образующиеся пары воды должны занимать гораздо больший объем, сравнительно с тем объемом, кот. занимала смесь при обыкновенной t°, объем, приблизительно, в 5 раз больший. Кроме того тепло, развивающееся от горения смеси в одном каком-либо месте, моментально передается соседним частицам смеси, горение быстро проходит через всю смесь, происходит моментальное соединение H_2 с O. Результатом всего этого и является взрыв.

Взрывчатою способностью гремучего газа объясняется одно интересное явление, известное под названием „химической гармоники". Оно состоит в следующем. Если зажечь струю H_2, выходящего из очень узкого отверстия, и затем на трубку, из кот. выходит газ, надвигать другую бо́льшего диаметра и открытую с обоих концов, стараясь по возможности, чтобы пламя занимало середину цилиндрического пространства, то получается непрерывный

музыкальный звукъ, интенсивность краю мѣняется въ зависимости отъ длины трубки; высота-же находится отчасти въ зависимости отъ величины пламени. (Рис. № 18). Сами обратимъ вниманіе на строеніе пламени въ то время, когда трубка звучитъ, то увидимъ, что оно является разчлененнымъ на горизонтальныя зоны. Исходя изъ этого, мы даемъ слѣдующее объясненіе происхожденія звука. Когда мы окружаемъ пламя Н трубкой, то въ этой полости образуется довольно сильная тяга; настолько сильная, что она производитъ часто даже задуваніе пламени; тяга эта какъ-бы стремится оторвать пламя, въ чемъ до нѣкоторой степени и успѣваетъ. Но тогда воздухъ имѣетъ возможность слиться съ частью Н ранѣе, чѣмъ послѣдній достигнетъ пламени, и образовавшійся т. о. гремучій газъ загорается со взрывомъ; послѣ этого пламя вновь перескакиваетъ къ отверстію трубки, вновь отрывается отъ него тягой воздуха и т. д. Взрывы эти и обусловливаютъ съ одной стороны наблюдаемые отростки пламени въ стороны, а съ другой стороны цѣлый рядъ такихъ послѣдовательныхъ, весьма быстро слѣ-

другихъ одинъ за другимъ взрывовъ, производитъ звуковое явленіе.

Кислородъ.

O = 16.

Кислородъ (Oxygenium) есть самый распространенный на землѣ элементъ. Онъ находится въ свободномъ состояніи, хотя и въ смѣси съ азотомъ, въ воздухѣ, 100 частей котораго содержатъ около 23 вѣс. ч. кислорода, а въ соединеніи съ H образуетъ воду. Кромѣ того всѣ растительныя и животныя вещества весьма богаты содержаніемъ кислорода и почти всѣ горныя породы, составляющія земную кору, имѣютъ его въ своемъ составѣ.

Полученіе. Такъ какъ O находится въ громадномъ количествѣ и притомъ въ свободномъ состояніи въ воздухѣ, то, казалось-бы, всего ближе и получать его изъ этого послѣдняго. Но это оказывается сопряженнымъ съ большими затрудненіями, состоящими въ томъ, что нельзя прямо удалить одинъ азотъ изъ смѣси его съ O. Азотъ представляетъ собою элементъ крайне индифферентный, не имѣющій стремленія легко и прямо соединяться тѣмъ съ однимъ изъ веществъ, нежду тѣмъ

какъ энергія сродства кислорода очень велика; вслѣдствіе этого при всѣхъ попыткахъ перевести азотъ въ какое-либо химическое соединеніе, азотъ остается свободнымъ, а O связывается. Самъ-же азотъ и соединяется прямо съ нѣкоторыми веществами, напр., съ бромъ, то эти вещества въ то-же время соединяются и съ O.

Въ виду сказаннаго, приходится для добыванія O прибѣгать къ его соединеніямъ; но и не всѣ соединенія оказываются удобными для этого. Такъ, изъ воды можно получить O путемъ электролиза, но въ силу большого сродства его къ H, этотъ способъ также не оказывается удобнымъ.

Для добыванія O пользуются такими его соединеніями, въ которыхъ O связанъ не особенно крѣпко, соединеніями, содержащими избытокъ O. Одинъ изъ самыхъ обычныхъ путей, не самый дешевый, но самый удобный, состоитъ въ нагрѣваніи бертолетовой или хлорноватокаліевой соли. Бертолетова соль ($KClO_3$), представляющая собою соединеніе калія, хлора и кислорода, имѣетъ видъ бѣлыхъ, прозрачныхъ кристалловъ; она содержитъ избытокъ O и, разлагаясь при нагрѣваніи, выдѣляетъ его, переходя са-

ма въ соединеніе K съ Cl – хлористый калій KCl.

$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Для успѣшнаго хода реакціи бертолетову соль надо сильно накаливать. Но если прибавимъ къ ней небольшое количество вещества, наз. перекисью марганца (MnO_2), то выдѣленіе O идетъ болѣе равномѣрно и требуетъ менѣе сильнаго накаливанія. Усиленіе реакціи, благодаря примѣси MnO_2, объясняется такъ-же, какъ усиленіе выдѣленія изъ воды H цинкомъ отъ прибавки кислоты, а именно: сочетаніемъ двухъ реакцій; здѣсь мы имѣемъ дѣло съ такъ наз. реакціями по соприкосновенію или контактными реакціями. Эти реакціи объясняются притокомъ посторонней энергіи, посторонняго средства. Такъ, въ данномъ случаѣ имѣемъ слѣдующее. Марганецъ даетъ съ O кромѣ соединенія MnO_2 еще другое соединеніе, болѣе богатое кислородомъ, – марганцовый ангидридъ Mn_2O_7; это – тѣло очень непрочное, легко при нагрѣваніи разлагающееся съ выдѣленіемъ O. Перекись марганца MnO_2 имѣетъ стремленіе поглотить O, чтобы образовать

это соединение; она как-бы побуждает бертолетову соль выделить необходимое для нея это количество кислорода. Вследствие это прибавляется къ реакции произвольнаго разложения $KClO_3$, чѣмъ и облегчается значительно это разложение.

Добываніе кислорода по этому способу обыкновенно совершается въ приборѣ, состоящемъ изъ реторты (Рис. № 19), въ кой помѣщается $KClO_3$ въ смѣси съ MnO_2; смѣсь нагрѣвается, а выдѣляющійся O отводится по трубкѣ и собирается надъ водой.

Существуютъ еще другіе болѣе дешевые способы полученія кислорода; ихъ вообще очень много и при этомъ нѣкоторые изъ нихъ обѣщаютъ сдѣлаться доступными, напр., добываніе O при помощи хлорной извести. Всѣхъ этихъ способовъ мы разбирать не будемъ, а укажемъ еще лишь на слѣдующій.

Перекись марганца MnO_2 – весьма дешевый продуктъ, встрѣчающійся въ природѣ въ видѣ минерала пиролюзита. При накаливаніи она разлагается, выдѣляя 1/3 своего кислорода и превращаясь въ такъ называемую

„закись-окись" марганца.

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Но эта реакція требуетъ сильнаго накаливанія; если-же нагрѣвать MnO_2 съ сѣрной кислотой, то разложеніе идетъ при низшей t°:

$$2MnO_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Mn + 2H_2O + O_2$$

и продуктами его являются сѣрнокислая марганцовая соль ($MnSO_4$), вода и кислородъ.

Свойства. Кислородъ есть газъ безцвѣтный, не имѣющій ни запаха, ни вкуса. Плотность его = 1,106 (воздухъ = 1) или ок. 16 ($H = 1$). Также какъ и H, онъ долгое время считался постояннымъ газомъ, но и онъ при одновременномъ пользованіи обоими факторами - давленіемъ и охлажденіемъ (50 ат., -118°), былъ сжатъ въ жидкость; при этомъ, такъ какъ онъ сжимается легче H, то его и удалось лучше наблюдать въ сжиженномъ состояніи: сжиженный онъ представляетъ собою весьма подвижную прозрачную жидкость голубоватаго цвѣта, кипящую при -181°.

Приведемъ здѣсь кстати точки кипѣнія трехъ газовъ: водорода, кислорода и азота въ жидкомъ состояніи.

Назван.	При ат. д.	Въ пус.
O	-181°	-198°
N	-194,4°	-213°
H	-243,5	?

Изъ этой таблицы видимъ, что точка кипѣнія сжиженныхъ газовъ вообще тѣмъ ниже, чѣмъ трудное газъ сгущается въ жидкость и тѣмъ менѣе давленіе. Точка кипѣнія водорода въ пустотѣ еще не опредѣлена, но судя потому, что она должна быть еще ниже (-243,5°), можно предположить, что она очень недалека отъ теоретическаго нуля температуры абсолютнаго нуля (-276°).

- Какъ большая часть трудносгущаемыхъ въ жидкость газовъ, кислородъ мало растворимъ въ водѣ и другихъ жидкостяхъ: 100 об. воды при 0° раствор. около 4 об. O.

Что касается до химическихъ свойствъ O, то изъ нихъ самое выдающееся - это способность его поддерживать горѣніе, основанная на томъ, что O представляетъ собою весьма энергичный элементъ, способный соединяться со всѣми элементами, за исключеніемъ фтора. Часто это соединеніе, особенно, если тѣло предварительно накалено, составляетъ такую быструю химическую реакцію,

что сопровождается отдѣленіемъ большого количества тепла и свѣта. Такое быстро совершающееся соединеніе тѣлъ съ О, наз. горѣніемъ. Горѣніе тѣлъ въ воздухѣ также зависитъ отъ присутствія въ немъ О, но въ воздухѣ горѣніе совершается гораздо медленнѣе, чѣмъ въ чистомъ О. Такъ, тлѣющій на воздухѣ уголь или лучина въ О тотчасъ воспламеняются и ярко горятъ; также сѣра, зажженная на воздухѣ, горитъ затѣмъ въ О весьма яркимъ фіолетовымъ пламенемъ (Рис. № 20). Желѣзо или сталь не горитъ въ воздухѣ, но въ О легко сжечь раскаленную стальную пружину. Для этого къ нижнему концу пружины прикрѣпляютъ кусокъ трута, край зажигаютъ и затѣмъ пружину опускаютъ въ сосудъ съ О. Тогда трутъ загорается и накаливаетъ пружину, края начинаетъ горѣть, выдѣляя весьма яркій свѣтъ. Желѣзо при этомъ сталь энергично соединяется съ О, и соединеніе это сопровождается отдѣленіемъ столь большого количества тепла, что образующійся окисель желѣза (Fe_3O_4) плавится, накаливается до бѣла и разбрасывается во всѣ стороны въ видѣ рас-

каленыхъ искръ.

Но для того, чтобы произошло горѣніе, нѣтъ надобности вносить тѣло непремѣнно въ атмосферу кислорода или воздуха: горѣніе можетъ происходить и во всякой другой средѣ, конечно, съ меньшей энергіей, лишь-бы былъ О и тѣло, способное энергично съ нимъ соединяться. Такъ напр., можно заставить горѣть фосфоръ подъ водой. Для этого въ стаканъ, наполненный горячей водой, кладутъ кусокъ фосфора и затѣмъ впускаютъ въ него струю О; тогда лишь только пузырьки О коснутся фосфора, послѣдній загорается, при чемъ ясно видно пламя.

Остановимся теперь подробнѣе на процессѣ горѣнія.

Собственно горѣніемъ въ химіи называется всякая химическая реакція, выдѣляющая такъ много тепла, что продукты горѣнія накаливаются до появленія свѣта. Такимъ образомъ горѣніе можетъ быть не только въ воздухѣ, и кислородъ не представляетъ собою необходимаго условія для горѣнія въ обширномъ смыслѣ этого слова; горѣніе можетъ наблюдаться и при соединеніи другихъ тѣлъ меж-

ду собою, такъ напр., металлы горятъ въ парахъ серы, въ хлорѣ. Но такъ какъ соединеніе съ кислородомъ есть самый распространенный и чаще всего встрѣчающійся видъ горѣнія, то слово „горѣніе" и понимается обыкновенно въ смыслѣ соединенія тѣлъ съ О. Какъ мы уже видѣли, въ чистомъ О горѣніе идетъ гораздо быстрѣе, чѣмъ на воздухѣ, и сопровождается болѣе яркимъ пламенемъ. Первое объясняется тѣмъ, что воздухъ есть кислородъ, разбавленный азотомъ такъ, что на 1 об. О приходится около 4 об. азота, и что поэтому къ поверхности горящаго тѣла при горѣніи въ воздухѣ притекаетъ меньшее количество чистаго кислорода, чѣмъ при горѣніи въ чистомъ кислородѣ. Это-же касается до большей яркости пламени, то причина этому аналогичная. Всѣ тѣла при достаточномъ нагрѣваніи начинаютъ свѣтиться. Свѣтъ появляется уже при температурѣ 500°; это-темнокрасное каленіе; здѣсь свѣтовыхъ лучей еще мало и всѣ они съ наибольшею длиною волны. Съ повышеніемъ t° свѣтъ усиливается и, приблизит. при 700° получается впечатлѣніе свѣ-

БИБЛІОТЕКА

та болѣе энергичное; оказывается, что къ краснымъ лучамъ здѣсь прибавлены уже лучи и съ меньшею длиною волны. Наконецъ, при 1000° получается полный спектръ, за исключеніемъ голубыхъ и фіолетовыхъ лучей. Такимъ образомъ съ повышеніемъ t° увеличивается и яркость пламени, и слѣд., если мы видимъ, что при горѣніи тѣла въ кислородѣ свѣтъ ярче, чѣмъ при горѣніи на воздухѣ, то мы должны сдѣлать заключеніе, что при этомъ условіи температура пламени выше. Разсмотримъ для примѣра горѣніе серы въ воздухѣ и О.

Когда горитъ сера, то она выдѣляетъ извѣстное количество тепла, которое мы можемъ опредѣлить опытнымъ путемъ при помощи калориметра. Найдено, что 1 граммъ серы, сгорая, выдѣляетъ 2250 калорій тепла. Это тепло передается продуктамъ горѣнія. Въ данномъ случаѣ имѣемъ слѣдующую реакцію:

$$S + 2O = SO_2.$$

Подставляя въ нее атомные вѣса (32 + 32 = 64), находимъ, что изъ 32 гр. серы получается 64 гр. сѣрнистаго ангидрида или что изъ 1 гр. серы получается 2 гр.

сѣрнистаго ангидрида. Т. О. при горѣніи сѣры въ О развивающееся ею тепло передается только сѣрнистому ангидриду и, слѣд., если мы опредѣлимъ опытомъ теплоемкость этого послѣдняго, то уже легко вычислимъ, на сколько градусовъ нагрѣется сѣрнистый ангидридъ, слѣд., опредѣлимъ t° горѣнія сѣры. Теплоемкость сѣрнистаго ангидрида = 0,15; т. е. для нагрѣванія 1 гр. этого вещества на 1°С требуется 0,15 калорій; для нагрѣванія-же 2 гр. надо, слѣд., 0,3 кал. Но такъ какъ при горѣніи сѣры развивается 2250 кал., то, слѣд., высшая t° пламени сѣры въ кислородѣ можетъ быть равна: $\frac{2250}{0,3}$ или 7258°.

Когда-же сѣра горитъ въ воздухѣ, то тогда каждый граммъ кислорода, притекающій къ горящей сѣрѣ, приноситъ съ собой еще 3,7 гр. азота, потому что въ воздухѣ на 23 в. ч. О приходится 77 в. ч. азота. Азотъ не принимаетъ участія въ горѣніи, но тепло онъ отнимаетъ, и, слѣдов., тепло, развивающееся горящей сѣрой, будетъ передаваться и сѣрнистому ангидриду, и азоту, а, слѣд., и t° при горѣніи сѣры въ воздухѣ должна быть ниже.

Чтобы определить ее, мы должны прежде определить теплоемкость азота; так как она равна 0,24, то, след., для нагревания 3,4 гр. азота на 1° С требуется 3,4. 0,24 = 0,82 кал. След., t° пламени будет равна: $\frac{2250}{0,03+0,82}$ = $= \frac{2250}{t_2 12.}$ или прибл. 2000° (1974°).

Таким образом высшая t° пламени горящей в воздухе серы равняется 1974° С. Но это - лишь теоретическая, максимальная t°; в действительности она гораздо меньше, так как теплота горения передается не только сернистому ангидриду и азоту, но и воздуху, подставке, окружающим предметам и т. п. -

Между явлениями, сопровождающими горение некоторых тел, обращает на себя внимание явление пламени. В опытах, кот. мы иллюстрировали горение, мы видели, что в тех случаях, когда горит уголь, горение происходит на самом горящем веществе, и пламени не замечается; когда же горит сера, то горение совершается на некотором расстоянии от горящего вещества и сопровождается пламенем.

Появление пламени зависит от

способности горящаго тѣла переходить при температурѣ горѣнія въ пары или газы. Такъ, уголь для того, чтобы перейти въ парообразное состояніе требуетъ очень высокой t°, и только недавно опредѣлена точка этого перехода, а именно: 3500°. Другія тѣла требуютъ для этого гораздо меньшей t°. Напр., сера уже при 450° обращается въ пары; и потому горитъ съ пламенемъ. При t° горѣнія одни тѣла, какъ напр., сера, фосфоръ, натрій переходятъ въ пары, другіе-же, какъ напр., дерево разлагаются на газообразныя вещества. Горѣніе паровъ или газовъ и образуетъ пламя, и потому пламя есть объемъ газовъ или паровъ, которые горятъ, соединяясь съ кислородомъ. Горѣніе этихъ газовъ и паровъ занимаетъ лишь ихъ поверхностный слой; но не проходитъ ихъ насквозь, что объясняется недостаточностью времени для того, чтобы горящіе пары и газы перемѣшались съ кислородомъ воздуха, и кислородъ дѣйствуетъ лишь съ поверхности. Далѣе мы покажемъ это на опытѣ, а теперь скажемъ нѣсколько словъ относительно формы пламени.

Форма пламени зависитъ отъ равныхъ причинъ. Такъ, если газъ выходитъ изъ отверстія чрезвычайно малаго, то скорость его движенія почти равна нулю, почему онъ и распространяется въ атмосферѣ равномѣрно во всѣ стороны; пламя въ этомъ случаѣ должно было-бы имѣть форму шара. Дѣйств., при очень медленномъ притокѣ газа форма пламени очень близко приближается къ формѣ шара, что можно видѣть, открывая лишь очень немного кранъ прибора, выдѣляющаго водородъ. Удлиненная форма пламени зависитъ отъ двухъ причинъ; первая причина — скорость газа по выходѣ изъ отверстія не равна нулю и, слѣд., частицы газа имѣютъ скорость по направленію отъ выхода; вторая и главная причина — пламя развиваетъ высокую t°, окружающій воздухъ нагрѣвается, и въ силу того, что онъ становится легче, образуется тяга вокругъ пламени, удлиняющая это послѣднее.

Форма пламени зависитъ также отъ формы выходнаго отверстія (напр. пламя газа, выходящаго изъ горѣлки, имѣетъ форму лопатки потому, что

отверстіе горѣлки имѣетъ форму щели и величину его; она зависитъ также отъ той скорости, съ какой притекаютъ газы горящій и сжигающій, такъ какъ этимъ обусловливается преобладаніе того или другого газа; если быстрѣе притекаетъ сгорающій газъ, то пламя удлиняется отъ отверстія и длина его увеличивается. Эта относительная скорость и дѣлаетъ выраженіе: „что въ чемъ горитъ" совершенно условнымъ. Напр., говорятъ, что горитъ свѣтильный газъ въ воздухѣ", и это выраженіе понимается такъ, что воздухъ находится въ преобладающемъ количествѣ. Но мы можемъ представить себѣ комнату, наполненную свѣтильнымъ газомъ, а кислородъ притекающимъ черезъ небольшое отверстіе. Если въ точкѣ соприкосновенія кислорода со свѣтильнымъ газомъ будемъ производить нагрѣваніе, то получится точно такое-же горѣніе, но только уже кислорода въ свѣтильномъ газѣ. Такое обратное горѣніе можно показать на опытѣ.

Опытъ ведется такимъ образомъ: берется обыкновенное ламповое стекло (Рис. № 21), закрытое снизу пробкой съ проведенными сквозь нее трубками; одна трубка

узкая стеклянная а, соединяющаяся
с газометром, содержащим свети-
льный газ; другая - широкая, медная
в, открытая с обоих концов и сооб-
щающаяся с воздухом. Установив-
ши прибор таким образом, впуска-
ют газ в трубку а и зажигают его;
получается обыкновенное пламя, кое
получается при горении светильного
газа в воздухе. Но если закроем верх-
нее отверстие стекла металлической
сеткой и будем открывать все более
и более краны газометра со светиль-
ным газом, то вскоре наступит
момент, когда светильный газ бу-
дет притекать сильнее, чем воздух;
и мы заметим, что пламя повора-
чивается, конец его как-бы изворачива-
ется на изнанку, и наконец садится
на трубку, проводящую воздух; что
укажет нам на то, что горит уже
воздух в атмосфере светильного га-
за. Чтобы показать, что внутри мало-
вого стекла находится теперь свети-
льный газ, поднесем к закрытому
сеткой верхнему концу стекла горящее
тело; выходящий через сетку газ вос-
пламенится, и мы получим т. о. свер-
ху пламя светильного газа, а внутри

стекла пламя воздуха. Если теперь опять уменьшать приток газа, то пламя воздуха будет увеличиваться и переходить снова к отверстию другой трубки, где снова получается пламя светильного газа, причем пламя в верхнем отверстии стекла тухнет. Т. о. можно произвольно заставлять гореть то светильный газ в воздухе, то воздух в светильном газе.

Наконец, можно показать, что внутри пламени находится пространство, наполненное некоторым газом, для этого зажженную лучину провести в трубку в, и тогда замечаем, одно пламя внутри другого. Это ясно показывает, что собственно горение в пламени происходит не во всей массе, а только в том месте, где прикасаются светильный газ и воздух, т. е. на поверхности конуса газ светильного газа, и обнимает собою слой небольшой сравнительно толщины. – Очевидно, что t° будет выше всего в той части пламени, где собственно происходит реакция соединения, т. е. на поверхности пламени; внутренняя же часть должна иметь во всяком случае гораздо низшую t°

так как повышение ея здесь зависит лишь от лучистой теплоты. Что это действительно так, видно из следующаго опыта. Возьмем обыкновенную газовую горелку и надънем на нее колпачек - конусообразное расширение, затянутое сеткой; для того, чтобы получилось более широкое пламя. Сам на сетку насыпем пороху, пустим сильную струю газа и зажжем его над сеткой, то заметим, что порох не загорится, хотя и будет окружен со всех сторон пламенем, и загорится он только тогда, когда мы уменьшим приток газа настолько, что пламя будет почти соприкасаться с порохом. - Это - хорошая иллюстрация строения пламени.

Соединение с кислородом, горение не всегда сопровождается выделением света. Это зависит от двух причин: первая - соединяющееся тело слишком мало выделяет тепла, на столько мало, что продукты горения не могут раскаливая до появления света (напр., ртуть, олово); вторая - хотя данное тело и выделяет много тепла, но процесс соединения его с О идет настолько медленно, что развивающееся тепло успевает передаваться атмосфере, подставке, окружающим тел-

лась. Такія реакціи медленнаго соединенія тѣла съ О, наз. „медленнымъ окисленіемъ". Всѣ органическія вещества - углеродныя соединенія, состоящія главнымъ образомъ изъ углерода и водорода, и, сравнительно рѣдко, изъ другихъ элементовъ, напр., азота, - горючи, и если ихъ не зажигать, то они и при низкой t° подвергаются этому медленному окисленію, причемъ продуктами окисленія являются: вода (H_2O) и углекислота (CO_2). Съ этой точки зрѣнія одинъ изъ главныхъ процессовъ нашего организма - дыханіе и состоитъ въ окисленіи. Мы вдыхаемъ воздухъ, выдѣляемъ продукты окисленія: H_2O и CO_2.

Процессъ этотъ не происходитъ непосредственно въ легкихъ, а идетъ слѣдующимъ образомъ: кислородъ воздуха, попадая въ легкія и соприкасаясь съ кровью, даетъ съ одного составного частью ея - гемоглобиномъ молекулярное соединеніе, т.е. такое соединеніе, въ коемъ О лишь присоединенъ къ тѣлу, почему соединеніе это и является крайне непрочнымъ. Въ видѣ этого непрочнаго соединенія О и разносится по всему организму, и настоящее горѣніе происходитъ уже въ волосныхъ сосудахъ

прочемъ кровь насыщается продуктами горѣнія: H_2O и CO_2; развивающееся-же при этомъ окисленіи тепло и служитъ источникомъ теплоты нашего тѣла. Такимъ образомъ гемоглобинъ служитъ лишь какъ-бы переносчикомъ кислорода.

Соединеніе его съ O и по цвѣту отличается отъ свободнаго гемоглобина: оно - яркокраснаго цвѣта, тогда какъ гемоглобинъ бураго, и этимъ объясняется различіе между артеріальной и венозной кровью.

— Въ природѣ при посредствѣ воздуха совершается безчисленное множество такихъ медленныхъ процессовъ окисленія. Къ этому способны, напр., умершіе организмы, которые гніютъ и истлѣваютъ. Но здѣсь окисленіе не совершается непосредственно: посредниками этого процесса здѣсь являются живые организмы, споры ихъ, попадая въ тѣло изъ воздуха, развиваются въ немъ очень быстро и уже своимъ живненнымъ процессомъ, процессомъ дыханія, который происходитъ у нихъ также, какъ и у высшихъ организмовъ, но только гораздо быстрое, производятъ окисленіе тѣла. Нѣкоторые изъ микроорганизмовъ отли-

гаются особенной быстротой окисленія, такова, напр., плесень.

Тлѣніе вообще совершается довольно быстро, но иногда при благопріятныхъ условіяхъ быстрота эта такъ увеличивается, что ведетъ къ значительному повышенію t°. Такъ, то обстоятельство, что навозъ внутри всегда теплый при всякой наружной t° объясняется тѣмъ, что во 1-хъ, въ навозѣ есть всѣ условія для развитія микроорганизмовъ: онъ рыхлъ и, благодаря этому, воздухъ свободно притекаетъ внутрь его, а во 2-хъ, что развивающееся внутри навоза тепло не передается наружу, а остается внутри, тѣмъ и повышаетъ температуру.

Этого рода тлѣніе, происходящее подъ вліяніемъ микроорганизмовъ, требуетъ присутствія капельно-жидкой воды, какъ вещества, необходимаго для проявленія всякой жизни. Но и вещества, кроѣ мы считаемъ сухими, т.е. не содержащія капельно-жидкой воды, также подвергаются тлѣнію, но это тлѣніе уже непосредственное, совершающееся безъ посредства микроорганизмовъ. Это прямое окисленіе

идетъ по тѣмъ-же законамъ, какъ и при посредствѣ микроорганизмовъ, но только гораздо медленнее и тепла здѣсь отдѣляется поэтому меньше. Но при нѣкоторыхъ условіяхъ, а именно, когда передача этого тепла окружающему воздуху затруднена и оно удерживается въ самомъ окисляющемся тѣлѣ, это накопляющееся тепло можетъ повести къ такому повышенію t°, что тѣло воспламенится. Это наблюдается между прочимъ на сѣнѣ, гдѣ самовозгарается. Объясненіе этого самовозгаранія лежитъ въ строеніи сѣна. На поверхности оно окисляется очень мало и развивающееся при этомъ тепло передается окружающему воздуху; но внутри сѣна, вслѣдствіе его рыхлости, находится достаточное количество воздуха и кромѣ того тепло не можетъ уносимое въ массы сѣна, а остается внутри его. Если окисленіе идетъ достаточно быстро, то имѣются всѣ условія для самовозгаранія: при нагрѣваніи процессъ окисленія развѣтая тепло, отчего произойдетъ небольшое повышеніе t°; при повышеніи t° усилится процессъ окисленія, количество развиваемой теплоты также

увеличится, t° будет постепенно повышаться и может достигнуть той степени, края необходима для горения. Это такое объяснение верно, видно из того, что горение очень всегда начинается извнутри.

Подобным же образом может быть объяснено и самовозгорание, происходящее довольно часто в кучах угольной пыли, края скапливается обыкновенно около каменноугольных шахт. Здесь самовозгоранию помогает еще содержание в угле колчедана, кот при добывании угля является со свежим изломом и потом окисляется очень быстро.

Вообще медленныя окисления играют большую роль в природе; так, основа всей органической жизни заключается в этом медленном окислении-дыхании. И это громадное значение процессов окисления и главного фактора их - кислорода объясняет нам отчасти громадное количество этого последняго, находящееся в природе. Кислород - самый распространенный элемент: вода на 8/9 состоит из кислорода, горныя породы содержат около 1/2 по весу

его и, не смотря на его способность легко соединяться съ другими элементами, болѣе милліона милліардовъ килограм. находится его еще свободнымъ.

Озонъ.

O_3.

§ Кислородъ, также, какъ и нѣкоторыя другія простыя тѣла (сера, фосфоръ и др.), можетъ при извѣстныхъ обстоятельствахъ пріобрѣтать совершенно особыя свойства, нисколько не похожія на тѣ, какими онъ обладаетъ въ обыкновенномъ состояніи, хотя составъ самого тѣла при этомъ нисколько не измѣняется. Явленіе это носитъ въ химіи общее названіе „аллотропіи" а самыя тѣла нав. „аллотропными". Въ частности, аллотропію элементарныхъ тѣлъ нав. „аллотропіею", а самое видоизмѣненіе простого тѣла, при которомъ составъ остается одинъ и тотъ-же, а свойства мѣняются, - „аллотропическою модификаціею".

Такимъ образомъ кислородъ извѣстенъ въ двухъ аллотропическихъ модификаціяхъ - въ видѣ обыкновеннаго кислорода и въ видѣ озона.

Давно уже (ок. 1783 г.) было замечено, что при движении электрической машины, когда электричество распространяется в воздухе, является особый характерный запах; но лишь в 1840 г. Шёнбейн показал, что запах этот принадлежит озону, получающемуся в данном случае от действия электричества на кислород воздуха. Шёнбейну-же наука обязана и многими чрезвычайно интересными наблюдениями над этим видоизменением кислорода. Так, он указал с одной стороны на весьма характерное свойство озона - способность его весьма энергично окислять многія вещества даже при обыкновенной t°, (многія тела, не соединяющіяся с O при обык. t°, как напр., серебро, ртуть, легко окисляются озоном.), что и объясняет данное ему название „активный кислород", а с другой стороны на способность озона переходить в обыкновенный O при нагреваніи до 250°, и это обстоятельство в связи с тем фактом, что O при пропускании через него электрических искр дает озон, приводит нас к заключению, что озон есть тот-же кисло-

рода, только видоизмененный и ничего другого в своем составе не содержит.

Рассмотрим условия, при которых O переходит в озон. Одно из условий - это влияние электрического разряда и в особенности разряда тихого;(x) другое - процесс медленного окисления, причем одна часть O идет на окисление вещества, другая же переходит в озон. Наконец, озон можно получить и химическим путем из некоторых веществ, богатых кислородом; так, некоторые перекиси при действии кислот выделяют озон. Но заметим, что ни при одном из этих условий сполна превратить O в озон нельзя, а превращению подвергается только часть его, не больше 5-6%, и это обстоятельство зависит от того, что озон - непрочен, и легко переходит в кислород. Впрочем, Оте-

---

(x) Это более сильное действие тихого разряда объясняется тем обстоятельством, что при тихом разряде нет заметного повышения t°, которое развивается при получении озона.

ему удалось получить и чистый озон путем сгущения кислорода, сильно озонизированного; озон получился при этом в виде жидкости густого темносинего цвета. При разложении воды фтором также получается озон в сильно концентрированном состоянии, но газообразный; цвет его также оказался синим.[1]

Обратимся теперь к способам обнаружения озона, остановившись предварительно на реакции, по которой можно обнаружить присутствие озона.

Мы знаем уже, что озон энергично кислорода окисляет многие вещества. К таким веществам можно про-

---

[1] Эти два факта дают нам объяснение синего цвета неба, который бесспорно объясняется, как световой эффект. Для нас станет понятна причина этого синего цвета, если мы примем во внимание с одной стороны, что озон всегда находится в атмосфере, а с другой, что цвет газообразного озона — синий.

его принадлежит и іодистый калій KJ (соединеніе іода съ металломъ калиемъ), бѣлое, растворимое въ водѣ солеобразное вещество. Обыкновенный O на KJ не дѣйствуетъ, но озонъ въ присутствіи воды разлагаетъ его, выдѣляя свободный іодъ, и калій соединенный съ O въ видѣ „ѣдкаго кали", остающагося въ водномъ растворѣ.

$$2KJ + H_2O + O_3 = 2KHO + 2J + O_2.$$

Этой реакціей, въ связи съ способностью свободнаго іода давать съ крахмаломъ густое синее окрашиваніе, и пользуются для обнаруженія присутствія озона. Для этой цѣли обыкновенно употребляютъ такъ наз. „озоноскопическую бумажку", пропитанную растворомъ іодистаго калія и крахмальнымъ клейстеромъ. Если такую бумажку подвергнемъ дѣйствію даже весьма небольшого количества озона, то, выдѣлившійся подъ дѣйствіемъ послѣдняго свободный іодъ, тотчасъ-же дастъ съ крахмаломъ синее окрашиваніе, что и будетъ служить признакомъ присутствія озона. Скорость и степень силы густоты окрашиванія бумажки зависитъ отъ количества присутству-

ющаго озона и, слѣд., по силѣ окрашиванія бумажки мы можемъ приблизительно судить и о процентномъ содержаніи озона. Такъ какъ при данномъ количествѣ озона получается вполнѣ опредѣленная степень окрашиванія, то испытуемую бумажку и сравниваютъ съ приготовленной заранѣе шкалой окрашиваній, соотвѣтствующихъ тому или другому количеству озона.

Такъ какъ реакція воздѣйствія озона на KJ сопровождается образованіемъ ѣдкаго кали KHO - щелочи, то присутствіе озона можно также открыть еще красной лакмусовой бумажкой. Если будемъ подвергать дѣйствію озона лакмусъ, то цвѣтъ этого послѣдняго не измѣнится; но если лакмусовую бумажку смочить предварительно растворомъ KJ и затѣмъ уже подвергнуть дѣйствію озона, то она посинѣетъ подъ вліяніемъ образующейся щелочи KHO.

Способы добыванія озона.

1-й способъ. Озонъ можно получить химическимъ путемъ изъ нѣкоторыхъ

веществъ, богатыхъ кислородомъ, напр., изъ перекисей. Такъ, если взять перекись бария (BaO_2) и подействовать на нее крѣпкою сѣрною кислотою при низкой t°, то выдѣляющійся при этомъ O оказывается озонированнымъ и притомъ въ гораздо большемъ количествѣ, чѣмъ O, получающійся при пропусканіи черезъ него электрическихъ искръ.

$$3BaO_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 3H_2O + O_3.$$ (1)

2й способъ. Для полученія озона путемъ процесса медленнаго окисленія выбираютъ обыкновенно вещество, легко окисляющееся, напр. фосфоръ. Какъ мы уже видѣли, для того, чтобы окисленіе шло успѣшное, необходимо присутствіе влажности. Поэтому добываніе озона производятъ т. о.: берутъ широкую стеклянную трубку (Рис. № 22) и въ нее кладутъ куски фосфора т. о., чтобы они не касались другъ друга и, слѣд., чтобы отдѣляющееся при окисленіи фосфора тепло не скоплялось. Фосфоръ покрываютъ до половины водой, а затѣмъ черезъ

---

(1) Для полученія озона можно также разлагать сѣрною кислотою марганцово-каліевую соль $KMnO_4$.

трубку пропускают кислород. Фосфор, медленно окисляясь, берет необходимое для этого окисления количество кислорода, остальное-же количество последняго частью озонизируется.

3-й способ. Самый простой и самый лучший способ получения озонизированнаго кислорода - это способ, основанный на влиянии тихаго разряда электричества на кислород или воздух. Устроено много приборов для получения озона по этому способу. Из них мы опишем прибор Бабо, один из первых, устроенных для этой цели. Прибор этот состоит в следующем: берется система длинных тонкостенных стеклянных трубок, запаянных с одного конца, (Рис. № 23); в каждую такую трубку вкладывается тонкая медная или платиновая проволока т. о., чтобы конец ея выходил из трубки, после чего этот конец трубки запаивают. Система таких трубок располагается т. о., чтобы половина их открытых концов, из коих выходят проволоки, была обращена в одну сторону, а другая полови-

въ другую, и затѣмъ помѣщается въ общую стеклянную трубку; концы-же проволокъ соединяются въ два проводника и вплавляются по концамъ этой общей трубки. Проводники эти соединяютъ съ катушкой Рулькорфа, а черезъ широкую стеклянную трубку пропускаютъ кислородъ, который и озонизируется.

Свойства и составъ озона.

Озонъ представляетъ собою газъ бѣловатый съ весьма характернымъ запахомъ. Уд. в. = 24 (H = 1). Въ чистой водѣ онъ нѣсколько растворяется, причемъ большая часть его переходитъ при этомъ въ кислородъ. Окисляющая способность его весьма сильна даже при обыкновенной t°: онъ способенъ прямо соединяясь при обык. t° съ такими тѣлами, напр. серебромъ, ртутью и т. п.; съ прочими О соединяется или при высокой t°, или только косвенными путями; вообще, его окислительному дѣйствію подвергаются всѣ металлы за исключеніемъ платиновыхъ и золота. Результатомъ всѣхъ этихъ реакцій являются кислородныя соединенія; это обсто-

ятельство указывает на то, что озон не есть самостоятельный элемент, а лишь кислород в особом состоянии. — Так как удельный вес озона в 1½ раза более удельного веса кислорода (24 : 16), то, след., явление кислорода при превращении его в озон состоит в том, что он уплотняется т. о., что из 3 об. О получается 2 об. озона; $3O_2$ дают $2O_3$.

Существует, впрочем, прямой опыт (Соре), доказывающий уплотнение кислорода при превращении его в озон и даже показывающий степень этого уплотнения. Опыт этот основан на способности некоторых эфирных масл, напр. скандара, терпентинного масла и др., поглощать озон, кот. при этом не переходит в обыкновенный кислород. Берут два эвдиометра (Рис. № 24) и в них в пространство над ртутью вводят равные объемы озонированного кислорода. Затем в один эвдиометр вводится скандар, причем вследствие поглощения озона, объем газа в эвдиометре уменьшится на некоторую величину, положим, a, а озон в другом

эвіометръ разгружается нагрѣваніемъ до 250°, причемъ объемъ газа здѣсь увеличивается. Навывая это увеличеніе черезъ b и сравнивая его съ сжатіемъ a, найдемъ, что $b = \frac{a}{2}$; но a есть количество чистаго озона, содержащагося въ каждомъ изъ взятыхъ объемовъ озонизированнаго кислорода, а b есть приращеніе этого объема, когда количество a озона превратилось въ обыкновенный кислородъ. Слѣд., объемъ a озона даетъ $a + b = \frac{3}{2} a$ объема обыкновеннаго кислорода или: 1 об. озона даетъ $\frac{3}{2}$ об. O, или:

2 об. озона = 3 об. O

Здѣсь вывода касается произвольнаго объема; слѣд., мы можемъ принять его равнымъ объему частицы. Тогда получимъ, что объемъ 3 частицъ кислорода, т. е. $3O_2$ даютъ объемъ 2 частицъ озона, а отсюда слѣдуетъ, что 6 атомовъ кислорода, составляющіе 3 его частицы, должны расположиться въ 2 частицахъ озона, а потому каждая частица озона должна заключать 3 атома кислорода, т. е. она будетъ O_3.

Къ этому выводу можно придти и другимъ путемъ. Сами опредѣлимъ

опытомъ относительную скорость диффузіи озона и затѣмъ опредѣливъ его плотность, то найдемъ послѣднюю = 24 ($H=1$), откуда по формулѣ Жерара частичный вѣсъ озона найдется равнымъ 48. Атом., частица озона вѣситъ 48, а такъ какъ атомъ O вѣситъ 16, то число атомовъ O въ частицѣ озона = 48 : 16 = 3.

Итакъ, частица озона содержитъ 3 атома O. Озонъ поэтому есть, такъ сказать, окисленный кислородъ, подобно тому, какъ вода есть окисленный H_2 и какъ 2 частицы воды образуются при соединеніи 2 частицъ H_2 съ 1 частицей O:

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

такъ и 2 частицы озона образуются при соединеніи 2 частицъ O съ частицей кислорода-же:

$$2O_2 + O_2 = 2O_3.$$

Такой составъ озона и обусловливаетъ его большую энергію, такъ какъ очевидно, что третій атомъ O въ частицѣ озона O–O–O соединенъ съ остальными двумя не такъ сильно, какъ тѣ два между собою.

Изъ наблюденій, кѣмъ производились надъ атмосферными возгхолъ, ока-

залось, что озонъ постоянно въ немъ присутствуетъ, и это его присутствіе обусловливаетъ и болѣе или менѣе здоровую мѣстность. Такъ, оказалось, что въ большихъ городахъ озона находится крайне мало и, напротивъ, вдали отъ жилья, въ деревнѣ, на высокихъ горахъ его содержится всего больше. По временамъ года количество содержащагося въ воздухѣ озона также распредѣляется неодинаково: болѣе всего озона весною и менѣе всего осенью. Почему озонъ можетъ служить указателемъ болѣе или менѣе здоровой мѣстности, мы узнали дальше, а теперь скажемъ лишь, что озонъ дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на міазмы, (причину эпидемическихъ заболѣваній, зародыши одноклѣточныхъ организмовъ), вещества органическія, легко гніющія и не выносящія прямого окисленія, а потому, если въ воздухѣ есть избытокъ озона, то, слѣд., міазмовъ немного и, слѣд., мѣстность - здоровая.

Вода.

H_2O.

Перейдемъ теперь къ соединеніямъ водорода съ кислородомъ. Самое обыкновенное соединеніе - это вода, которая, какъ мы уже знаемъ, образуется при горѣніи водорода въ воздухѣ или кислородѣ, а также при пропусканіи электрической искры черезъ смѣсь Н съ О. Смѣсь эта носитъ въ химіи названіе „гремучаго газа", потому что зажиганіе ея всегда сопровождается сильнымъ взрывомъ. Для того, чтобы безопасно наблюдать этотъ взрывъ, будемъ поступать т. о: въ мыльную воду, дающую легко мыльные пузыри, опустимъ конецъ газоотводной трубки, проводящей гремучій газъ; у насъ получатся мыльные пузыри, наполненные гремучимъ газомъ, поднося къ которымъ горящую лучину, мы будемъ наблюдать взрывъ все еще достаточно сильный. Гремучій газъ мы будемъ готовить разложеніемъ воды электрическимъ токомъ въ слѣдующемъ приспособленномъ для этой цѣли приборѣ. Приборъ этотъ состоитъ (Рис. № 25) изъ стекляннаго цилиндра А и помѣщеннаго внутри его сосуда В. Этотъ послѣдній наполняется водой, подкисленной сѣрной кислотой для лучшей проводимости электричества, и заключаетъ

внутри себя двѣ платиновыя пластинки, соединяющіяся съ полюсами гальванической батареи. Цилиндръ А закрытъ пробкой, черезъ которую проходитъ конецъ b сосуда В, имѣющій воронкообразную форму и соединяющійся съ хорошо притертой къ нему газоотводной трубкой а, снабженной расширеніями. По этой трубкѣ а продукты разложенія воды - гремучій газъ и выводящіяся изъ сосуда В наружу.

Какъ показываютъ наблюденія, наисильнѣйшій взрывъ при зажиганіи гремучаго газа получается въ томъ случаѣ, когда Н и О взяты въ такомъ-же отношеніи, въ какомъ они содержатся въ водѣ, т.е. на 2 об. Н - 1 об. О. Самъ-же какой либо изъ этихъ газовъ преобладаетъ, или если въ смѣси находится еще другой какой-либо газъ, то сила взрыва ослабѣваетъ и, наконецъ, при значительномъ преобладаніи посторонняго газа смѣсь не взрываетъ, а лишь горитъ. Чтобы дать понятіе о границахъ такого разбавленія, замѣтимъ, что смѣсь Н съ воздухомъ - одна изъ сильныхъ взрывчатыхъ смѣсей, а между тѣмъ въ воздухѣ 1 об. О разбавленъ 4 объемами азота; слѣд., такое разбавленіе еще

мало вліяетъ на силу взрыва.

Вода представляетъ чрезвычайно важное вещество не только въ практическомъ отношеніи, но и въ теоретическомъ, потому что она не только чрезвычайно своеобразна по своимъ реакціямъ, но кромѣ того реакціи многихъ другихъ тѣлъ часто идутъ въ ея присутствіи совсѣмъ не такъ, какъ въ ея отсутствіи; хотя слѣдуетъ замѣтить, что трудно провести какую-либо реакцію безъ присутствія воды въ виду чрезвычайной распространенности ея въ природѣ. (влажность). Въ виду важности воды, мы и остановимся подробнѣе на ея изученіи

Опредѣленіе состава воды.

Что касается до качественнаго состава воды, то онъ явствуетъ прямо изъ ея синтеза: взявъ H_2 и O, мы получаемъ воду. Количественное отношеніе составныхъ частей ея также явствуетъ до извѣстной степени изъ ея объемнаго синтеза. Такъ, опытъ даетъ, что для образованія воды требуется 2 об. H_2 и 1 об. O. Сл. об., зная плотности этихъ газовъ, мы можемъ вычислить и ихъ количественное от-

ношеніе.

1 об. кислорода вѣситъ 15,96 в. г.
2 -"- - водорода -"- - 2 в. г.

Всего образующейся воды – 17,96 в. г.

Слѣд., 17,96 в. г. воды содержатъ 15,96 в. г. О и 2 в. г. Н., или въ 100 в. г. воды заключается 88,86 в. г. О и 11,14 Н.

Но для такого важнаго вещества, какъ вода, мы не можемъ удовлетвориться получающимися при этомъ ревультатами въ виду того, что опредѣленіе плотности газовъ путемъ взвѣшиванія представляетъ, въ силу большой ихъ легкости, много неудобствъ и, слѣдов., неточностей. Водородъ, напр., на столько легокъ, что 1 литръ его вѣситъ менѣе 1 грамма (0,08) и потому при опредѣленіи его вѣса нужно, для полученія точнаго ревультата, брать большія его количества; но тогда сосуды придется брать весьма тяжелые, которые тоже не менѣе будутъ заключать сравнительно малое количество газа; необходимо придется дѣлать точную поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ, отчего появятся новыя неточности, т. к. малое измѣненіе въ давленіи и t° воздуха произведетъ уже значительное изме-

ченіе въ давленіи и температурѣ воздуха произведетъ уже значительное вліяніе въ опредѣляемомъ вѣсѣ газа; даже географическая широта, играющая столь небольшую роль при опредѣленіи вѣса тѣлъ плотныхъ, въ данномъ случаѣ будетъ имѣть большое значеніе. Въ виду этого для опредѣленія количественнаго отношенія составныхъ частей воды, мы оставимъ анализъ ея, произведенный Дюма. Накаливая опредѣленное количество окиси мѣди въ водородѣ, онъ опредѣлилъ количество образующейся при этомъ воды:

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

а количество кислорода, въ ней находящагося, опредѣлилъ по убыли въ вѣсѣ окиси мѣди. При этомъ очевидно, что необходимо было брать чистую и сухую окись мѣди, а Кавендишъ чистый, не содержащій влажности и никакихъ другихъ примѣсей; наконецъ, образующаяся вода должна быть поглощаема вполнѣ, чтобы можно было точно опредѣлить ея количество.

Самая операція производится въ приборѣ, изображенномъ на рис. № 26. Въ трубочкѣ изъ тугоплавкаго стекла (a), снабженной расширеніемъ, помѣщается чистая, тщательно высушенная окись

люди. Водород приходится здесь при накаливании в соприкосновении с CuO, отнимает у него O и дает воду. Вода собирается в колбе C, а последние следы влаги удерживаются в U-образной трубке K или в нескольких таких трубках, наполненных хлористым кальцием $CaCl_2$, веществом, жадно поглощающим воду. Трубка a с CuO взвешивается до и после опыта; убыль веса покажет количество O, вошедшего в состав воды. Колба C и трубки K задержат воду, увеличатая в весе, и по этой прибыли в весе мы заключим о количестве полученной воды. Зная же содержание кислорода в полученной воде, узнаем и количество заключенного в ней H, след., определим весовой состав воды.

Результаты таких вычислений показали, что 9 в. с. воды состоят из 8 в. O и 1 в. H. След., формула воды, выражающая собой качественный, объемный и весовой состав воды, должна быть H_2O.

Свойства воды.

Вода в природе находится всюду:

и во всѣхъ слояхъ атмосферы, и на поверхности земли, и въ ея недрахъ. Въ виду того, что она способна растворять весьма многія вещества, естественно, что она никогда въ природѣ не бываетъ чистою. Протекая по поверхности земли или-же подъ почвою, она растворяетъ попадающіяся ей на пути вещества - соли; падая изъ атмосферы, она растворяетъ находящіеся въ послѣдней всегда или попавшіе случайно газы, и кромѣ того увлекаетъ съ собою и твердыя тѣла, коихъ очень много содержится въ атмосферѣ въ видѣ пыли; а, слѣд., и изъ атмосферы вода не получается чистою.

Смотря по содержанію въ водѣ посторонннихъ веществъ, она является болѣе или менѣе годною для практическаго употребленія: питья, мойки бѣлья и въ техникѣ - для питанія котловъ.

Что касается до требованій, коимъ должна удовлетворять вода, чтобы быть годною для техническихъ цѣлей, то этихъ требованій мы касаться не будемъ, т. к. это подробно разсматривается въ химической технологіи; въ курсѣ-же чистой химіи разсмотримъ лишь тѣ свойства воды, коими она должна обладать, какъ пищевое вещество.

Естественныя воды разделяются на жесткія и мягкія, что находится въ зависимости отъ количества растворенныхъ въ нихъ солей. Если солей растворено очень много, то вода является негодною, какъ для питья, такъ и для техническихъ цѣлей; это - вода жесткая, и примѣромъ ея можетъ служить вода морская. Названіе: „жесткая" и „мягкая" обусловливается пригодностью воды для мытья: въ жесткой водѣ мыло не растворяется, не даетъ пѣны. Это свойство жесткой воды находится въ зависимости отъ качества растворенныхъ въ ней солей. Вообще, главнѣйшими солями, находящимися въ растворѣ въ водѣ, являются соединенія слѣдующихъ металловъ: калія, натрія, кальція (Ca) и магнія (Mg). Изъ нихъ соли металловъ Ca и Mg и обусловливаютъ несостоятельность воды растворять мыло.

Причина этому слѣдующая: мыло представляетъ изъ себя соединеніе металловъ K и Na съ жирными кислотами (органическими кислотами, находящимися въ жирахъ). Соединеніе это само по себѣ растворимо въ водѣ, но если вода содержитъ въ растворѣ хлѣбныя, кромѣ соли, то начинается реак-

ція двойного обмѣна: K и Na соединяются съ той кислотой, съ кѣй соединены Ca и Mg, напр., съ сѣрной кислотой, а жирная кислота соединяется съ Ca или Mg. Такъ напр., если въ водѣ растворено гипса $CaSO_4$, то, извѣстивъ составъ мыла формулой NaA, мы по реакціи двойного обмѣна получимъ соединеніе Na съ сѣрной кислотой - Na_2SO_4 и соединеніе Ca съ жирной кислотой A. Это послѣднее соединеніе CaA нерастворимо въ водѣ, чѣмъ и обусловливается осадокъ жирно-кислой извести; этимъ же объясняется и то обстоятельство, что мыло не мылитъ, не даетъ пѣны. — Разнообразіе естественныхъ водъ на жесткія и мягкія имѣетъ мѣсто и по отношенію къ водѣ, употребляемой для питья: вода жесткая противна на вкусъ. Что-же касается до того, гдѣ установить границу между водой жесткой и мягкой, то замѣтимъ, что опытами найдено, что годною для питья вода можетъ считаться въ томъ случаѣ, если въ литрѣ ея содержится не болѣе 0,5 грамма растворенныхъ солей. Обыкновенно вода содержитъ даже гораздо менѣе солей; такъ, нѣкс-

кая вода - одна изъ самыхъ чистыхъ въ этомъ отношеніи - содержитъ въ 10 разъ менѣе этого количества - 0,05 гр. въ литрѣ. Жытницкая вода содержитъ солей въ 5 разъ менѣе - 0,1 гр. въ литрѣ. Относительно того, какими свойствами еще должна обладать вода, чтобы быть годною для питья, есть слѣдующія указанія: вода должна быть прозрачна и безцвѣтна (безцвѣтна потому, что всѣ безвредныя соли, находящіяся обыкновенно растворенными въ водѣ, безцвѣтны); вода должна имѣть нѣкоторый вкусъ, но отнюдь не быть слащавой или соленой; соленый вкусъ указываетъ на избытокъ солей, а слащавый - на органическія примѣси. Вода, которую мы ежедневно употребляемъ для питья, кажется намъ безвкусной, но это только потому, что мы къ ея вкусу привыкли, и попробовавъ воду, освобожденную перегонкой отъ солей, мы найдемъ ее на вкусъ противною. Это требованіе нѣкотораго вкуса отъ воды есть указаніе нашихъ вкусовыхъ ощущеній на то, что полезно нашему организму; въ данномъ случаѣ указаніе на потребность организма въ нѣкоторыхъ солях, крые, слѣд., и должны присутствовать

въ водѣ. Организму необходимы известковыя соли, т. к. твердый остовъ нашего тѣла - скелетъ состоитъ изъ фосфорно-кислой извести; фосфорная кислота доставляется организму такими пищевыми веществами, какъ мука, хлѣбъ въ изобиліи, но кальцій, необходимаго для образованія костнаго вещества, какъ оказывается, приносимая этими веществами недостаточно, и недостатокъ этотъ пополняется солями Ca, растворенными въ водѣ.

Перейдемъ теперь къ тѣмъ примѣсямъ, крыхъ не должно быть въ водѣ, годной для питья.

Опытъ показываетъ, и, кажется, это можно считать за общепринятый фактъ, что многія эпидемическія болѣзни разносятся водой; сюда относятся: холера, брюшной тифъ и, повидимому, чума. Напр., замѣчено было, что холера распространяется по путямъ слѣдованія караванов, и причина этому лежитъ въ той водѣ, крою запасаются въ дорогу караваны. Что дѣйствительно, вода есть причина эпидемическихъ заболѣваній, на это указываютъ очень многіе факты, изъ которыхъ нѣкоторые были установле-

ны уже давно; напр., при первом появлении холеры в Европе, именно в Англии Так, в Лондоне главный врач, кому было поручено главное наблюдение за всей борьбой с холерой, был поражен поразительно капризным распространением этой последней: она идет, напр., по одной из двух пересекающихся улиц и минует другую. Занявшись этим вопросом, он однако скоро пришел к некоторой правильности линий распространения холеры, а наложив карту распространения холеры на карту городского водопровода, он пришел к тому замечательному факту, что распространение холеры следовало прямо по линиям того водопровода, который доставлял воду из Темзы, воду крайне загрязненную, и миновало совершенно линии водопровода, доставлявшего воду очень хорошую из местности, лежащей недалеко от Лондона. Можно привести и более новые наблюдения. В Индии, самом гнезде холеры, где холера постоянная, никогда почти не прекращающаяся, от нея страдают главным образом туземцы; между тем процент заболевания англичан - крайне ничтожен и,

благодаря, как оказывается, лишь тому, что последние держатся правила не пить той воды, какую употребляют туземцы, а именно из Ганга, священной реки индусов, в какую они спускают своих покойников; англичане пьют воду исключительно кипяченую. Подобное же наблюдение было сделано и в Париже, когда стали доискиваться причин эпидемического заболевания брюшным тифом в одном учебном заведении; оказалось, что тиф начался с того времени, когда по недостатку хорошей воды пустили воду из Сены.

Из этих фактов следует придти к заключению, что вода — главная распространительница некоторых эпидемических болезней. Но как узнать, данная вода содержит-ли в себе зачатки той или другой заразной болезни? Чтобы ответить на это, заметим сначала, что все заразные болезни стоят в зависимости от развития низших одноклеточных организмов, микробов. Итак, вода, содержащая этих микробов, и может распространить ту или другую болезнь. Типы этих микробов — холерных бацилл

бацилъ брюшного тифа - установленъ, но найти ихъ подъ микроскопомъ нельзя; можетъ быть потому, что ихъ крайне мало и они потому не попадаютъ въ то ничтожное количество воды, которая находится въ полѣ зрѣнія микроскопа. Какъ-бы тамъ ни было, во всякомъ случаѣ для опредѣленія того, содержитъ-ли вода тѣхъ или другихъ микробовъ, одного микроскопическихъ изслѣдованій недостаточно, и для этого могутъ служить слѣдующія признаки.

Такъ какъ во всякомъ случаѣ вещества, производящія заболѣванія, должны быть органическія, то, казалось-бы по количеству содержащихся въ водѣ органическихъ веществъ и можно судить о ея доброкачественности. Но мы наблюдаемъ, что воды и содержащія органическія вещества являются то вредными, то безвредными. Такъ, невская вода, одна изъ лучшихъ водъ, имѣетъ довольно значительное количество органическихъ веществъ, почти одинаковое съ невской; но есть воды, содержащія еще менѣе органическихъ веществъ, а между тѣмъ и невская вода совершенно безвредна. Чтобы разобраться въ этомъ запу-

тили, что органические вещества могут быть настолько прочны, что они не разлагаются от действия микроорганизмов, и такие вещества, очевидно, безвредны. Для того же, чтобы вода была годна для питья, в ней не должно содержаться таких органических веществ, которые непрочны и легко разлагаются, почему и пригодны для питания микроорганизмов. – Есть очень хороший указатель хорошего качества воды – это количество заключающаяся в воде свободного кислорода. Вода, соприкасаясь с воздухом, растворяет составные части его – кислород и азот. Если в ней нет гниющих веществ, нет одноклеточных организмов, так сильно потребляющих кислород для удовлетворения их функции – дыхания, совершающаяся у них с поразительной быстротой, то тогда О так и останется в воде в виде насыщенного раствора; в этом и состоит указание на хорошие качества воды. Если свободного О нет, или его находится в воде меньше, чем следует по его растворимости в воде, то такая вода должна

остаться подъ подозрѣніемъ, какъ содержащая микроорганизмы.

— Есть еще одинъ разрядъ естественныхъ водъ, не имѣющихъ примѣненія въ техникѣ, въ виду большого количества растворенныхъ въ нихъ солей; это - минеральныя воды. Иногда эти воды являются почти насыщенными солями, напр., известная вода Гунiади-Янось, между растворенными въ которой солями преобладаютъ сѣрнокислые магній и натрій ($MgSO_4$ и Na_2SO_4.)

Минеральныя воды различаются, смотря по составнымъ частямъ, въ нихъ находящимся, на желѣзистыя воды, содержащія въ растворѣ соли желѣза, газовыя, богатыя углекислымъ газомъ, сѣрныя, содержащія сѣроводородъ и т. п.

Обратимся теперь къ способамъ, какъ изъ естественной воды, содержащей разныя примѣси, получить воду чистую.

Для этой цѣли воду очищаютъ, подвергая ее одной операціи - перегонкѣ. Перегонкою данная тѣла наз. процессъ, при которомъ мы тѣло это заставляемъ переходить въ парообраз-

ное состояніе, а затѣмъ пары сгущаемъ въ жидкость. Когда воду станемъ подвергать перегонкѣ, нагрѣвая ее до кипѣнія, то такъ какъ соли, растворенныя въ ней, въ пары не обращаются, а сами и превращаются то при очень высокой t°, гораздо высшей t° кипѣнія воды, то и является возможность, переведя пары воды въ какой-либо пріемникъ и сгустивъ ихъ тамъ снова въ жидкость, получить воду, освобожденную отъ солей. Это же касается до растворенныхъ въ водѣ газовъ, то эти послѣдніе удаляются изъ воды еще гораздо ранѣе того момента, когда вода закипитъ, т. к. въ теплой водѣ растворимость ихъ хуже, чѣмъ въ холодной.

Снаряды, въ кот. производится перегонка воды, весьма разнообразны. Самый простой - это реторта, сосудъ, оканчивающійся коленкомъ, закрытымъ кивгу (Рис. № 27) и предназначающимся для того, чтобы вода, образовавшаяся отъ сгущающихся уже частью подъ вліяніемъ воздушнаго охлажденія паровъ, не стекала обратно въ жидкость, а удалялась въ пріемникъ. Пары охлаждаются уже частью въ носикѣ и затѣмъ переходятъ въ снаряды, наз. холодильниками, гдѣ собственно и производится

охлажденіе.

На реторта представляетъ большое неудобство при перегонкѣ, т.к. брызги, образующіяся при кипяченіи жидкости, попадаютъ въ носикъ реторты и уносятся потокомъ пара въ пріемникъ, вслѣдствіе чего перегнанная вода не оказывается освобожденною совершенно отъ примѣсей. Гораздо лучше для этой цѣли употреблять колбу, (Рис. № 28) имѣющую то преимущество, что ея выходное отверстіе отстоитъ отъ уровня кипящей жидкости на бо́льшее разстояніе, чѣмъ на какое могутъ подняться брызги, а потому эти послѣднія и падаютъ обратно въ жидкость. Изъ холодильниковъ въ лабораторной практикѣ чаще всего употребляется холодильникъ Либиха (Рис. № 27). Онъ состоитъ изъ двухъ стеклянныхъ трубокъ - центральной, проводящей паръ, и окружающей ее болѣе широкой, внутри кой циркулируетъ охлаждающее вещество. Для охлажденія употребляютъ обыкновенно воду, кая притекаетъ снизу въ пространство между этими двумя трубками и направленіе кой т.о. обратно направленію паровъ. Вода, служащая для охлажденія, нагрѣвается и нагрѣтая выходитъ изъ верхней части холодиль-

ника.

Въ технике, когда перегонка производится въ большихъ размерахъ и когда, слѣд., охлаждающую трубку пришлось-бы брать очень длинную, для того, чтобы выгадать место, употребляютъ холодильники, нав. змѣевиками, т.е. извитыя по винтовой линіи металлическія трубки, погруженныя въ холодную воду (Рис. № 28 - а - змѣевикъ, с - сосудъ съ холодною водою; дестиллированная вода вытекаетъ изъ змѣевика по трубкѣ, проходящей черезъ пробку k, въ сосудъ m; нагрѣтая вода вытекаетъ изъ сосуда с по трубкѣ p, а убыль холодной воды пополняется водой изъ сосуда A.)

Подобное-же устройство имѣютъ и такъ нав. „перегонные кубы", употребляемые для дестилляціи воды въ большихъ размерахъ. Они состоятъ изъ цилиндрическаго котла A, собственно „куба", въ которомъ производится кипяченіе воды (Рис. № 29); на кубъ этотъ навинчивается крышка B, нав. „шлемомъ", края соединяется съ змѣевикомъ, погруженнымъ въ сосудъ съ холодною водою; въ сосудъ этотъ постоянно притекаетъ свѣжая вода по трубкѣ, доходящей почти до дна сосуда, а нагрѣвшаяся вода выливается черезъ кранъ, расположенный

сверху.

Немаловажный вопросъ въ дѣлѣ перегонки воды составляетъ матеріалъ, изъ котораго долженъ быть сдѣланъ приборъ. Казалось-бы, что для этого хорошій матеріалъ представляетъ стекло, но это оказывается не вѣрно. Вода дѣйствуетъ на стекло, представляющее собою соединеніе кремневой кислоты съ металлами: К, Na и Ca, а именно: она растворяетъ, особенно при условіяхъ перегонки, соли, входящія въ составъ стекла, освобождая т.о. кремневую кислоту, и т.к. эта послѣдняя нерастворима въ водѣ, то этимъ и объясняется то обстоятельство, что вода, перегнанная въ стеклянномъ приборѣ, всегда нѣсколько мутная, что особенно замѣтно въ большихъ ея массахъ. Въ виду непригодности стекла при перегонкѣ воды въ большихъ размѣрахъ приборъ дѣлаютъ изъ металловъ. Лучше всего было-бы употреблять приборы, сдѣланные изъ благородныхъ металловъ: серебра, золота, платины, но въ силу ихъ дороговизны приборы дѣлаютъ изъ другихъ болѣе дешевыхъ металловъ, на кр̀ые вода также не дѣйствуетъ или дѣйствуетъ очень слабо, напр., изъ олова, не измѣняющагося отъ дѣйствія ни воздуха, ни воды, но

въ виду его мягкости обыкновенно кубы дѣлаютъ мѣдные, мужены, т. е. покрытые съ внутренней стороны тонкимъ слоемъ олова, умывальникъ-же изъ чистаго олова.

Физическія свойства воды.

Очищенная вышеописанными способами вода имѣетъ постоянныя химическія и физическія свойства. Разсмотримъ сначала свойства физическія
Вода есть безцвѣтная, прозрачная жидкость, не имѣющая ни запаха, ни вкуса. Безцвѣтность воды, впрочемъ, наблюдается лишь въ тонкихъ слояхъ ея; при достаточномъ-же увеличеніи толщины слоя, напр., до 2 метровъ, вода оказывается окрашенною въ цвѣтъ зелено-голубой, цвѣтъ минерала аквамарина, отъ этого и получившаго свое названіе
Замѣчательное и весьма цѣнное для насъ свойство воды это то, что при охлажденіи она сокращается въ объемѣ только до 4°C, а затѣмъ вновь объемъ ея начинаетъ увеличиваться, пока наконецъ при $t° = 0°C$ она не замерзнетъ. Это свойство воды цѣнно для насъ потому, что въ силу меньшей плотности льда относитель-

но воды, водные бассейны зимой покрывающая льдом лишь сверху; будь лед тяжелее воды, он падал-бы на дно, заменялся новой водой, края замерзали-бы в свою очередь, и, наконец, в нашем умеренном климате, весь водный бассейн замерзал-бы до дна, и короткого лета не было-бы достаточно для того, чтобы всю эту массу льда перевести в жидкое состояние; жизнь в тех не-возможна была-бы и жизнь водных обитателей.

Другое не менее ценное для умеренного пояса свойство воды - это ея огромная теплоемкость, большая теплоемкостей всех других тел, почему она и принимается за единицу. Благодаря этому свойству, вода, если принять во внимание огромное количество водных бассейнов, сильно умеряет климат; при наступлении холодов она оказывается содержащей громадный запас тепла, кот., охлаждаясь, и передает воздуху; а т. к. теплоемкость воздуха несравненно менее теплоемкости воды, то вода, охлаждаясь на 1°, способна нагреть воздух на несколько десятков градусов.

Значение для нас следующего свойства воды - чрезвычайно малой скрытой тепло-

ты испарения (79 ед.) видно изъ слѣдующаго: если-бы было наоборотъ, то образованіе атмосферныхъ осадковъ всегда сопровождалось-бы непомѣрнымъ повышеніемъ температуры, тогда какъ малая скрытая теплота дѣлаетъ это выпаденіе осадковъ невалентно-вліяющимъ на повышеніе t°.

– Переходя въ твердое состояніе, вода кристаллизуется въ формахъ гексагональной системы. (система эта характеризуется 4-мя осями, изъ коихъ 3 лежатъ въ одной плоскости, равны и пересѣкаются подъ равными углами (60°), а 4-я къ нимъ перпендикулярна.). Основная форма гексагональной системы – шестигранная призма, и эту шестигранность мы легко можемъ наблюдать въ формѣ снѣжинокъ, представляющихъ собою правильные звѣздчатые сростки многихъ кристалловъ; форма этихъ снѣжинокъ шестилопастная, и отсюда мы выводимъ заключеніе о такой-же формѣ и для основного кристалла, вокругъ котораго стали группироваться другіе кристаллы.

6б Химическія свойства воды.

Въ химіи вода играетъ очень важную

роль. Въ виду чрезвычайной распространенности ея въ природѣ, она участвуетъ во всѣхъ естественныхъ химическихъ реакціяхъ или въ видѣ растворителя, или участвуетъ только своимъ присутствіемъ, и даетъ реакціи то или другое направленіе. Въ виду этого, свойства воды очень хорошо извѣстны, извѣстны лучше, чѣмъ для многихъ другихъ соединеній.

Реакціи соединенія

Въ тѣхъ реакціяхъ, кѣмъ мы разсматривали до сихъ поръ, химическое сродство тѣлъ проявлялось во всей его силѣ, и элементы, входившіе въ соединеніе, подчинялись всѣмъ разсмотрѣннымъ нами законамъ: эквивалентности, кратныхъ отношеній и т. д.

Мы видѣли уже, что если два элемента, напр., фосфоръ и кислородъ, соединяются между собою, то они входятъ въ соединеніе въ опредѣленномъ вѣсомъ и образуютъ молекулу сложнаго тѣла, въ кѣмъ химическое сродство этихъ элементовъ вполнѣ насыщено. Но если въ данномъ случаѣ къ частицѣ полученнаго сложнаго тѣла нельзя присоединить болѣе кислорода, то это еще не значитъ, что сродства уже болѣе нѣтъ; сродство

это, оказывается, есть, но оно проявляется не по отношению к атомам элементов, а к готовым насыщенным частицам. Так, фосфорный ангидрид P_2O_5 не может присоединить еще кислорода, но он энергично соединяется с водою. Правда, здесь замечается уже более слабое проявление сродства, но тем не менее оно существует и равница, напр., только в степени его проявления.

Эти вторичные проявления сродства между молекулами сложных тел играют большую роль в естественных процессах: большинство явлений природы основано на этом. На воде-же особенно удобно проследить равную степень этого сродства. Так, взятая соединения воды, мы замечаем три категории проявления этого сродства.

1^ая категория:

Гидраты.

Категория эта характеризуется наиболее сильным проявлением сродства, и соединения, образующиеся при этом, носят в химии название „гидратов".

Почти всѣ окислы способны соединяться съ водою, образуя гидраты; такъ, 1гр. P_2O_5, соединяясь съ 1гр. воды, даетъ 2 частицы фосфорной кислоты:

$$P_2O_5 + H_2O = 2PHO_3$$

Или: $Na_2O + H_2O = 2NaHO$.

При образованіи этихъ гидратовъ вторичное сродство проявляется съ большою силою и сопровождается обыкновенно выдѣленіемъ значительнаго количества тепла; иногда тепла выдѣляется столь много, что при соединеніи замѣчается даже свѣтъ, происходитъ накаливаніе. Отсюда понятно, что при такомъ соединеніи должны образовываться прочныя тѣла, что, дѣйствительно, и наблюдается. Итакъ, первый признакъ этой категоріи соединеній - ихъ значительная прочность. Изъ многихъ гидратовъ вода не можетъ быть выдѣлена ни при какой t°, примѣромъ чему могутъ служить PHO_3 и $NaHO$.

Второй признакъ гидратовъ состоитъ въ томъ, что вода, хотя и входитъ въ нихъ въ видѣ цѣлой частицы, но въ самомъ гидратѣ элементы ея перемѣщаются, распредѣляются нѣсколько иначе; вода перестаетъ быть водой. Это перемѣщеніе элементовъ воды

мы можемъ видѣть на приведенныхъ выше двухъ примѣрахъ образованія гидратовъ.

2-я категорія:

Молекулярныя соединенія или соединенія съ кристаллизаціонной водой.

Принадлежащія къ этой категоріи соединенія характеризуются болѣе слабымъ проявленіемъ сродства. Здѣсь мы, отчасти, имѣемъ соединеніе двухъ молекулъ, и соединеніе это происходитъ на счетъ добавочнаго сродства молекулъ; этимъ объясняется первое названіе этихъ соединеній - „молекулярныя соединенія."

Второе названіе: „соединенія съ кристаллизаціонной водой" основано на томъ, что эти соединенія есть обычное явленіе при кристаллизаціи тѣлъ изъ растворовъ. Такъ, если соду или углекислый натръ Na_2CO_3 растворить въ водѣ и растворъ этотъ испарять, то настанетъ моментъ, когда сода начнетъ выдѣляться изъ раствора. Полученная такимъ образомъ сода является въ

видъ кристалловъ, и при этомъ имѣетъ уже нѣсколько иной составъ, а именно: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, т.е. каждая частица соды является соединенной съ 10 частицами воды. Въ этомъ соединеніи сохранены и молекулы соды, и молекулы воды, и это видно изъ того, что вода оказывается здѣсь вполнѣ сохранившей свою способность реагировать. Такъ, если растереть соду въ порошокъ и внести въ нее натрій, то замѣчается реакція разложенія воды натріемъ съ тою лишь разницей, что реакція эта будетъ идти съ нѣсколько меньшей энергіей.

Признаки, на кои можно указать, какъ на характерныя особенности соединеній этой категоріи, это во 1-хъ: строгое подчиненіе общихъ законамъ эквивалентности, законамъ кратныхъ пропорцій и т.д. Признакъ этотъ отличаетъ молекулярныя соединенія отъ соединеній другой категоріи,—растворовъ. Такъ, извѣстны для соды два молекулярныхъ соединенія съ водою: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$. Признакъ этотъ указываетъ на то, что соединенія этой ка-

теоріи суть вполнѣ опредѣленныя химическія соединенія. Но молекулярныя соединенія отличаются отъ обыкновенныхъ соединеній и гидратовъ своею малою прочностью. Такъ, соединеніе $Na_2CO_3 . 10H_2O$ настолько мало прочно, что если кристаллы его оставить на болѣе или менѣе продолжительное время на воздухѣ, то они теряютъ свою кристаллизаціонную воду, тѣмъ что мутнѣютъ своей прозрачности и своего кристаллическаго вида: кристаллы покрываются сверху мучнистымъ, матовымъ слоемъ, они, какъ говорятъ, выв[illegible]триваются.

Что молекулярныя соединенія представляютъ, дѣйствительно, соединеніе съ водою, а не случайное задерживаніе послѣдней, можно показать, основываясь на томъ, что водныя соединенія окрашены иначе, чѣмъ безводныя. Такъ напр., медный купоросъ въ соединеніи съ водой-синяго цвѣта, а обезвоженный-разсыпается въ бѣлый порошокъ. Еще болѣе рѣзкую перемѣну въ цвѣтѣ можно наблюдать на соляхъ кобальта, водныя соли котораго розоваго цвѣта, а безводныя-синяго. Такъ, хлористый кобальтъ $CoCl_2$ окрашенъ въ чистой синій цвѣтъ, но если его

растворить в воде и затем заставить из воды кристаллизоваться, то получаются кристаллы розового цвета, имеющие состав $CoCl_2 \cdot 4H_2O$. На опыте это можно показать следующим образом. Водный раствор $CoCl_2$ розового цвета заключаем в пробирку и затем приливаем крепкого раствора хлористо-водородной кислоты HCl, края обладает способностью отнимать воду у $CoCl_2$; тотчас-же цвет раствора изменится в синий. Если к раствору прильем снова воды, то снова получим цвет розовый и т. д.

Подобно тому, как гидраты можно подвести к некоторым другим соединениям, напр., спиртам, к молекулярным соединениям можно отнести так наз. „двойныя соли", кот. представляют из себя продукт сочетания солей разных кислот и разных оснований и суть соединения очень непрочныя.

3-я категорія

Растворы.

Эта категорія характеризуется слабейшим проявлением вторичнаго сро-

ства, и результатами соединений здесь являются растворы. Всякому извѣстно, что вода растворяетъ многія вещества. Соль, сахаръ и многія другія вещества, погруженныя въ воду, растворяются въ ней, образуя однородную жидкость, содержащую воду и растворенное въ ней вещество. Признаки этой категоріи соединеній слѣдующіе: 1, растворъ представляетъ жидкость вполнѣ однородную, т.е. мы должны отнести растворы къ химическимъ соединеніямъ; 2, при образованіи растворовъ наблюдается предѣлъ растворимости, всегда совершенно опредѣленный и характерный для даннаго растворителя и растворяемаго тѣла. Такъ, если обыкновенную поваренную соль будемъ вносить малыми порціями въ воду, то настанетъ моментъ, когда слѣдующая порція соли уже не растворится. Этотъ предѣлъ или количество вещества, способное насыщать 100 частей воды, наз. „коефиціентомъ растворимости" или просто „растворимостью" даннаго вещества въ водѣ.

Этотъ второй признакъ также указываетъ на сходство растворовъ съ обык-

новенными химическими соединениями;
3. при растворении всегда наблюдается изменение объема, обыкновенно уменьшение его, сжатие. Это опять признак химического соединения, признак проникновения веществ друг в друга.
Укажем теперь на тех признаки, кот. отличают растворы от обыкновенных химических соединений. Самый существенный из них тот, что предел растворимости вещества меняется с изменением температуры. В виду этого невозможно установить формулу раствора, почему растворы и нав. также „соединениями по неопределенным пропорциям". Для тех тверд. вообще, с повышением t° растворимость увеличивается, и наоборот. Это свойство приближает растворы к растворению газов в парах, насыщению газов парами: для насыщения газов парами также существует определенный предел, изменяющийся с изменением t°. По собственно этим внешним признаком и ограничивается это сходство; во всем остальном условия насыщения газов парами и насыщения растворов солями существенно

равняется. Для газовъ мы имѣемъ чисто физическое явленіе, и природа газа-растворителя не играетъ тамъ никакой роли: безразлично будетъ-ли водяной паръ насыщать пространство, наполненное N, O, N или какимъ-либо другимъ газомъ, объемъ его для насыщенія потребуется всегда одинъ и тотъ-же. Совсѣмъ не то наблюдается въ растворахъ, гдѣ природа растворителя играетъ очень важную роль; такъ, наблюдается большая разница въ растворимости поваренной соли въ водѣ или спиртѣ: въ спиртѣ растворяются доли процента соли, а въ водѣ - 35%.

Что касается до растворимости въ водѣ газовъ, то растворимость ихъ показываетъ обратное отношеніе къ $t°$, чѣмъ растворимость тѣлъ твердыхъ, а именно: въ холодной водѣ газы растворяются лучше. И такъ какъ газы представляютъ самое правильное строеніе матеріи, то въ растворахъ ихъ въ водѣ замѣчается нѣкоторая законность. Такъ, газы подчиняются закону Дальтона, по коему: количество (или вѣсъ) газа, растворенаго въ водѣ, пропорціонально давленію; или такъ какъ объемъ обратно пропорціоналенъ дав-

лению, то при данной t° объемъ растворяющагося въ водѣ газа есть величина постоянная.

Существуетъ для газовъ еще и другая законность, касающаяся того очень обычнаго случая, когда растворяется смѣсь газовъ; эта законность извѣстна подъ названіемъ „закона парціальнаго (частнаго давленія" (Дальтона) и состоитъ въ слѣдующемъ: если смѣсь разныхъ газовъ находится въ соприкосновеніи съ водой, то каждый газъ поглощается въ такомъ количествѣ по вѣсу, какъ будто-бы вмѣсто газовой смѣси былъ одинъ только этотъ газъ съ упругостью, которую онъ получилъ-бы, занявъ весь объемъ смѣси.

Пусть напр., въ водѣ растворяется воздухъ, представляющій изъ себя, какъ извѣстно, механическую смѣсь 4 частей по объему азота и 1 ч. кислорода. Если-бы то-же самое количество азота распространилось-бы по объему, занятому всею смѣсью, то упругость азота равнялась-бы 4/5 ат. давленія; упругость же кислорода при тѣхъ-же условіяхъ была бы = только 1/5 ат. дав. Поэтому по закону парціальнаго давленія азотъ бу-

дѣть растворяться такъ, какъ если-бы онъ находился подъ давленіемъ, равнымъ 4/5 ат. д., а кислородъ такъ, какъ если-бы онъ находился подъ давленіемъ, равнымъ 1/5 ат. д.

Что касается до вопроса, въ комъ сосредоточенъ весь интересъ, а именно: въ какомъ состояніи находится въ растворѣ растворенное вещество, остается-ли, напр., частица поваренной соли неизмѣненной или-же элементы ея предъявляются какъ нибудь иначе, вродѣ какъ элементы воды въ гидратахъ, то этотъ вопросъ остается пока вопросомъ текущимъ, неразрѣшеннымъ. Всѣ современные ученые по своимъ мнѣніямъ относительно этого вопроса раздѣляются на два лагеря: одни полагаютъ, что при образованіи раствора частица не остается цѣлой, а раздѣляется или на тѣ элементы или на тѣ группы, „іоны", на кои она разложилась-бы при электролизѣ; напр., NaCl раздѣляется на Na и Cl; защитники этой теоріи извѣстны подъ именемъ „іонистовъ". Другіе-же ученые разсматриваютъ растворы, какъ обыкновенныя химическія соединенія - гидраты, не отрицая такимъ

образомъ разлагающаго дѣйствія воды, но не ограничась лишь съ тѣмъ, что это разложеніе идетъ до конца; защитники этой теоріи извѣстны подъ именемъ „гидратистовъ".

Реакціи разложенія.

Воду можно разложить на составныя части нѣсколькими способами. Объ одномъ изъ этихъ способовъ, состоящемъ въ томъ, что на воду дѣйствуютъ веществомъ, имѣющимъ болѣе сродства къ одной изъ составныхъ частей воды, чѣмъ эти послѣднія между собою, мы уже упоминали, когда рѣчь шла о способахъ добыванія H, а именно: мы разлагали воду, дѣйствуя на нее металломъ прямо или въ присутствіи кислоты.

Воду можно разложить и гальваническимъ токомъ, при чемъ, такъ какъ вода - плохой проводникъ электричества, то проводимость ея увеличиваютъ, подкисляя ее сѣрной кислотой. Разложеніе производятъ въ приборѣ Гофмана, состоящемъ изъ двухъ эвіометрическихъ трубокъ (Фиг. № 31), соединяющихся внизу между собой и съ третьей длинной трубкой, снабженной воронкой. Наполняя при-

Боръ черезъ эту воронку подкисленной водой и пропуская токъ черезъ платиновые электроды, впаянные въ U-ную трубку, мы получимъ на положительномъ электродѣ - кислородъ, а на отрицательномъ - водородъ, въ чемъ легко убѣдимся по свойствамъ этихъ газовъ, выпуская ихъ черезъ верхніе краны прибора: H горитъ, а O воспламеняетъ тлѣющую лучину. Изслѣдовавъ по окончаніи разложенія объемы полученныхъ газовъ, мы найдемъ, что объемъ H вдвое больше объема O.*)

Воду можно разложить также при помощи нагрѣванія, при чемъ здѣсь наб-

*) Въ началѣ разложенія мы замѣтимъ, что H выдѣляется болѣе, чѣмъ 2 объема O, и это происходитъ оттого, что O болѣе растворимъ въ водѣ, нежели H, и кромѣ того кислородъ частью окисляется, а частью расходуется на образованіе перекиси водорода H_2O_2, также растворяющейся въ водѣ. Но вскорѣ эта разница сглаживается, т.к. вода насытится черезъ нѣкоторое время кислородомъ и уже не будетъ растворять его, окисленіе O также идетъ только до извѣстнаго предѣла, и при достаточно большихъ объемахъ H и O потеря послѣдняго будетъ почти незамѣтна.

представляет особое явление, свойственное очень многим сложным телам, и состоящее в следующем. Если нагревая сложное тело, мы дойдем до некоторой $t°$, при кой начинается уже разложение этого тела, то разложение это не оканчивается сразу ни по времени, ни по количеству; только некоторая часть вещества разлагается, другая же остается неизменною; и если $t°$ возвышается, то количество разложенного вещества увеличивается и затем каждой определенной $t°$ будет соответствовать известное определенное отношение между разложенным и неразложенным веществом, пока $t°$ не дойдет до той, при кой все сложное тело разлагается. Таким образом для сложного тела наблюдаются две температуры его разложения: температуры начала и конца разложения. Эти две температуры иногда очень сильно разнятся между собою. Так, по Девиллю при $t° = 1000°$ уже начинается разложение воды, но вполне вся вода разлагается только при 2500°. Между этими пределами мы имеем различные температуры, при кых вода разлагается в неодинаковых количествах; чем

ближе къ t° 2500°; тѣмъ процентъ разложенной воды больше. Это явленіе полнаго или частнаго разложенія, имѣющее большое значеніе въ химіи, наз. диссоціаціей" (терминъ, введенный въ науку Девилемъ.)

Явленіе диссоціаціи воды легко наблюдать въ слѣдующемъ опытѣ, впервые произведенномъ Девилемъ. Въ печь, дающую бѣло-калильный жаръ, помѣщается глиняная, пористая трубка B, вставленная въ болѣе широкую фарфоровую трубку (Рис. № 30). Черезъ пористую трубку пропускается по трубкѣ a водяной паръ, который, проходя черезъ накаленное пространство, разлагается на H и O. Газы эти имѣютъ весьма неодинаковую плотность (16:1), и потому H пройдетъ, по закону диффузіи, черезъ пористую трубку въ кольцеобразное пространство въ гораздо бо́льшемъ быстротою, чѣмъ O. Выдѣляющійся въ широкой трубкѣ H можно собирать только тогда, когда въ этой трубкѣ не будетъ вовсе O, такъ какъ, если въ ней будетъ находиться, напр., воздухъ, то H будетъ соединяться съ O воздуха, образуя воду. По этой причинѣ черезъ широкую трубку пропускаютъ по

трубку с газ, неспособный соединяться с H, а именно: углекислый газ CO_2, который и увлекает с собою H. Выделяющийся H собирают затем в эвдиометр M; он будет смешан с CO_2, но этот последний мы легко можем удалить, поглощая его щелочами. Во внутренней трубке будет оставаться таким образом O, который и соберется в эвдиометр N. Часть кислорода впрочем будет также проникать через поры трубки и давать с H воду; но так как объем проходящего O будет в 4 раза менее объема проходящего H, для образования-же воды потребуется на каждый объем O лишь 2 об. H, то все-таки часть H будет оставаться в широкой трубке свободной и собираться в эвдиометр M.

— Диссоциация сложных тел подчиняется особым законам, кот. были выяснены наблюдениями над диссоциацией не воды, а некоторых других веществ, диссоциирующих при температурах гораздо низших. К таким веществам относится углекислый кальций или мел. При накаливании он разлагается на окись кальция CaO

и угольный ангидрид CO_2:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

причем полное разложение его происходит при $t°$ около 800-900°, начало-же разложения при $t°$ гораздо ниже, около 500°. На этом только и были изучены законы диссоциации сложных тел в зависимости от $t°$, причем обнаружилась также зависимость диссоциации и от давления.

Прибор был устроен таким образом (Рис. № 32): фарфоровая трубка, соединенная с одной стороны с манометром, а с другой - с воздушным насосом, наполнялась кусками $CaCO_3$ и помещалась в печь. При $t°$ около 500° $CaCO_3$ разлагается на CaO - твердое тело и CO_2 - тело газообразное, увеличивающее давление в трубке, что и указывается манометром. Разложение длится некоторое время и затем, если не изменять давления и температуру, через некоторое время останавливается. Увеличив $t°$, заметили, что разложение пойдет дальше и ртуть в манометре несколько поднимется, но по прошествии некоторого времени оно вновь остановится. Сам-же при той-же $t°$, открыв кран,

мы выкачали по возможности быстро находящуюся в трубке CO_2, то, закрывъ затемъ кранъ, увидимъ, что разложеніе пойдетъ дальше и будетъ длиться до тѣхъ поръ, пока выдѣляющійся углекислый газъ не увеличитъ давленія въ трубкѣ, и оно не дойдетъ до нѣкотораго опредѣленнаго, наибольшаго, соотвѣтствующаго данной t°. Если снова удалимъ CO_2, то разложеніе снова будетъ продолжаться, но опять такъ только до тѣхъ поръ, пока давленіе не достигнетъ наибольшаго диссоціоннаго давленія.

Отсюда мы видимъ, что всякой t° соотвѣтствуетъ опредѣленное диссоціонное давленіе; такъ, при 440° давленіе = 0 $\frac{mm}{}$, т. е. разложенія еще нѣтъ, при 860° - 85 $\frac{mm}{}$, при 1040° - 520 $\frac{mm}{}$ и т. д., но для одной и той-же t° оно одинаково, какъ-бы долго ни поддерживалась эта t°.

Оказывается далѣе, что давленіе углекислаго газа возрастаетъ съ увеличеніемъ t° и что оно не зависитъ ни отъ количества $CaCO_3$, ни отъ объема сосуда.

Изъ вышеизложеннаго видно, что полное разложеніе вещества помощью частныхъ разложеній можно произвести и при значительно низшей t°, чѣмъ обыкновенно, удаляя газообразные продукты разложенія.

Этим пользуются в технике при добывании извести CaO. Сам-бы, напр., накаливать $CaCO_3$ в закрытом пространстве, то t° должна быть очень высока, но если мы будем удалять образующийся CO_2, что в технике достигают, заставляя проходить между кусками $CaCO_3$ газы топки, то t°, при кой возможно разложение $CaCO_3$, оказывается достаточно низкой.

Перекись водорода.

H_2O_2.

7

Кроме воды известно еще другое соединение водорода с кислородом, называемое перекисью водорода" и открытое в 1818 г.

Тенаром: (Вашей жизни)

Это соединение тем отличается от воды, что в нем на то-же самое количество H находится кислорода вдвое больше, чем в воде. Притом этот лишний кислород выделяется весьма легко: достаточно даже слабого нагревания, чтобы перекись водорода разложилась на воду и кислород.

Отсюда не трудно заключить, что между водой и перекисью водорода должно быть сходство: оба содержат кислород сжатый,

легко выделяющийся изъ соединенія, а потомъ дѣйствующій такъ энергично, какъ кислородъ въ моментъ выдѣленія. Это сходство H_2O_2 съ озономъ можно продолжить во всѣхъ случаяхъ образованія озона и H_2O_2. Очевидно, и озонъ изъ кислорода, и H_2O_2 изъ воды образуются тогда, когда они встрѣчаютъ кислородъ не въ видѣ частицы, а когда этотъ послѣдній подъ вліяніемъ какихъ-либо причинъ, напр., пористыхъ тѣлъ является въ видѣ атомовъ. Такъ, H_2O_2 образуется при электролизѣ воды, при явленіяхъ медленнаго окисленія, напр., фосфора, равличныхъ органическихъ веществъ, въ присутствіи воды. Наконецъ и при химическихъ реакціяхъ тѣхъ-же, при крыхъ образуется и озонъ, но только съ тѣмъ, чтобы присутствовала вода, всегда наблюдается и образованіе H_2O_2.

Такъ, напримѣръ реакцію образованія озона:

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

По этой реакціи крѣпкая H_2SO_4 даетъ озонъ; но если взять кислоту слабую, разбавленную водою, то получится перекись водорода:

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

Это объясняется съ одной стороны тѣмъ

обстоятельством, что для образования H_2O_2 требуется присутствие воды, а с другой стороны, что крепкая H_2SO_4 имеет большое сродство к воде; она связывает воду, которая таким образом является уже несвободной.

Вообще для получения перекиси водорода можно воспользоваться на перекись бария BaO_2 водяными кислотами.[x] Но серная кислота для этого оказывается непробной, так как во 1-х, как BaO_2, так и получающаяся при этой реакции $BaSO_4$ – сернобариевая соль, обе представляют собою белые, нерастворимые в воде вещества, что затрудняет иногда конец реакции, а с другой стороны $BaSO_4$ обла-

[x] BaO_2 получается при прокаливании окиси бария BaO (ок. 400°) в струе воздуха или кислорода, причем BaO поглощает еще кислород и переходит в BaO_2; но при 500° BaO_2 вновь разлагается с выделением кислорода, и это свойство его и было предложено некогда профессором для добывания кислорода, но здесь явилось то неудобство, что окись бария BaO спекается при высокой температуре и делается уже неспособным поглощать кислород. –

кать BaO_2 и заставить действовать на нее серной кислоты. Удобнее брать для этой цели хлористо-водородную кислоту:

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

получающийся здесь хлористый барий $BaCl_2$ растворился в воде; но в воде растворилась и H_2O_2, и для получения чистой H_2O_2 из такого раствора придется употребить сложные приемы. Гораздо удобнее для получения H_2O_2 воспользоваться действием углекислоты, пропуская ее через воду, в которой равномерно BaO_2.

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

При этом образуется углебаритовая соль $BaCO_3$, в воде нерастворимая и H_2O_2, остающаяся в водном растворе, а потом одним уже процеживанием их удобно отделить друг от друга.-

Полученная вышеописанными способами перекись водорода является по необходимости очень водной; но большую часть воды можно удалить, хотя H_2O_2 и есть тело очень непрочное, почему эта операция и считалась долгое время невозможной. Так, если охлаждать раствор перекиси водорода ниже 0°, то часть воды вымерзнет, и раствор получится более концентриро-

ванный. В недавнее время опыты показали, что можно увеличить концентрацию до 60-66%, подвергая раствор выпариванию на водяной бане (т.е. не нагревая его до 100°). Наконец, если перегонять раствор под уменьшенным давлением, то можно довести его почти до полного обезвоживания, причем перекись водорода, конечно, разлагается, но лишь отчасти.

Свойства. Безводная перекись водорода представляет собою бесцветную жидкость, гораздо менее подвижную, чем вода, со своеобразным кислым, металлическим вкусом. Уд. в. = 1,45 (вода = 1). В сконцентрированном растворе она весьма непрочна, и разложение ея на воду и кислород происходит уже при $t° = 20°C$; но в водных растворах она более постоянна и чем слабее раствор ея в воде, тем они постояннее, а весьма слабый раствор можно даже перегонять, причем H_2O_2 не разлагается.

Так как в частице H_2O_2 один атом кислорода связан не прочно, то H_2O_2 легко отдает этот O многим телам, способным окисляться, и в этом отношении она опять таки очень сходна с водою; на этом же основании большинство реак-

ций, на крыах основано употребление перекиси водорода, естественно сводится ко окислению. Так, H_2O_2 окисляет очень многия простыя тела, напр., цинкъ, натрій и др., многія окислы она переводитъ во высшія степени окисленія, напр., сернистый ангидритъ SO_2 въ серный ангидритъ SO_3, сернистый свинецъ PbS въ сернокислый $PbSO_4$ и т. п.

Эти реакціи окисленія суть самыя главныя для H_2O_2, и на нихъ основано употребленіе ея въ практикѣ для бѣленія тканей. Бѣленіе это основано на слѣдующемъ: ткань состоитъ изъ клѣтчатки, вещества бѣлаго, но пропитаннаго различными красящими веществами органическаго происхожденія; т. к эти красящія вещества окисляются гораздо менѣе прочными, чѣмъ клѣтчатка ткани, то, если будемъ дѣйствовать на окрашенную ткань перекисью водорода, эта послѣдняя переведетъ красящіе пигменты, сложныя органическія соединенія - въ болѣе простыя безцвѣтныя соединенія CO_2 и H_2O; она разрушитъ эти красящіе пигменты, клѣтчатка-же останется безъ измѣненія.

Перекись водорода является весьма удоб-

ными окислителями ещё потому, что другие окислители, как напр., хлор, в силу их большей энергии, часто действуют разрушающим образом и на самую клетчатку ткани, почему и обеление посредством их требует известного рода технических предосторожностей, кот. оказываются излишними при употреблении H_2O_2.

В практике часто употребляют H_2O_2 для оживления старых масляных картин, что основано на следующем. В оживании масляными красками играет важную роль белая краска - свинцовые белила, по составу своему представляющая углекислый свинец $PbCO_3$. Картина, находящаяся в комнате, подвергается действию сероводорода H_2S, газа, выделяющегося при гнии органических веществ и содержащегося постоянно, хотя и в очень малом количестве. H_2S действует на свинцовые белила т. о., что переводит углекислый свинец $PbCO_3$, вещество белого цвета, в сернистый свинец PbS, черного цвета.

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

въ силу чего картина темнѣетъ. Но, какъ мы уже видѣли, H_2O_2 переводитъ PbS въ $PbSO_4$, а $PbSO_4$ представляетъ изъ себя вещество бѣлаго цвѣта, откуда уже понятно, что подъ вліяніемъ H_2O_2 картина должна появиться въ своемъ первоначальномъ видѣ, такъ какъ исчезнетъ затемнявшее другія краски черное вещество сѣрнистаго свинца.(x)

Для перекиси водорода наблюдаютъ еще другія реакціи, весьма интересныя; такъ, она разлагается на воду и кислородъ подъ вліяніемъ мелкораздробленныхъ металловъ: платины, золота и др. Причину этого явленія мы разсмотримъ въ связи съ слѣдующей категоріей реакцій перекиси водорода, а именно: H_2O_2 въ присутствіи мно-

---

(x) На практикѣ приходится считаться съ нѣкоторыми затрудненіями при выполненіи этой операціи. Такъ, краски готовятся на олифѣ, а эта послѣдняя съ теченіемъ времени превращается въ смолистое вещество, кое и закрываетъ собою слой красокъ. Такимъ образомъ при обливаніи картины перекисью водорода, эта послѣдняя можетъ не достигнуть до PbS, и отсюда является необходимой

гих кислородных тел выделяет не только свой собственный кислород, но и кислород тех веществ, кот. приведены с него в соприкосновение, т. е. H_2O_2 действует восстановляющим образом, действует, как раскислитель. Напр., с окисью серебра она дает металлическое серебро, воду и кислород.

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

Это действие H_2O_2 на Ag_2O можно объяснить следующим образом. Серебро принадлежит к благородным металлам, т. е. к таким, кот. трудно соединяются с O_2, а, соединившись с посторонним, дают соединения весьма непрочные; эта непрочность

предварительная операция удаления этого аллистого вещества, чтобы обнажить внутри рыхлую массу краски. —

— Весьма любопытное применение нашла в одно время обесцвечивающая способность H_2O_2, вследствие господствовавшей моды на рыжие волоса; так как цвет волос зависит от растительных пигментов, разрушающихся от действия перекиси водорода, то, смачивая волосы некоторое время раствором перекиси водорода, доводили темные и черные волоса до любого оттенка рыжего цвета. —

ность указываетъ на то, что связь между атомами серебра и кислорода въ частицѣ Ag_2O очень слаба. Въ H_2O_2 мы имѣемъ также одинъ атомъ O, "связанный" очень слабо. Съ другой стороны мы знаемъ, при какой t° частица O разъединяется на атомы; такъ, N съ O при низкой t° не соединяются, и не соединяются потому, что оба они находятся въ частицахъ и, слѣд., атомы ихъ являются связанными. Для того, чтобы нарушить эту связь, необходимо, какъ показываетъ опытъ, накаливаніе выше 400°; слѣд., для разъединенія атомовъ O, связанныхъ въ частицу, требуется накаливаніе выше 400°; но эта t° гораздо выше той, какая необходима для разложенія Ag_2O, а отсюда уже понятно, что и атомъ O изъ H_2O_2, и атомъ O изъ Ag_2O отходятъ, чтобы, соединившись, дать молекулу кислорода.

Основываясь на этомъ, можно объяснить и разлагающее дѣйствіе мелкораздробленныхъ металловъ на H_2O_2; это объясняется подобно дѣйствію губчатой платины, о которомъ мы говорили раньше.

Такое-же раскалительное дѣйствіе H_2O_2 можно обнаружить и на марганцово-каліевой соли $KMnO_4$, веществъ очень

богатыми кислородом; если это соединение обычно перекисью водорода, то оно переходит в соединение более прочное, содержащее менее O, а равно и H_2O_2 отдает часть своего O.

Скажем теперь несколько слов относительно того, как обнаружить присутствие перекиси водорода.

Так как в частице H_2O_2 один атом O связан очень непрочно, то понятно, что приемы обнаружения перекиси водорода должны быть сходны со приемами обнаружения озона. Так, H_2O_2 разлагает иодистый калий KJ, делая J свободным. Реакция эта идет так-же, как и для озона, но только менее энергично, а потому крахмальный клейстер, смешанный с KJ, не окрашивается в синий цвет прямо от H_2O_2; но для того, чтобы это окрашивание произошло, достаточно прибавить к смеси какой-либо соли закиси железа; напр., железного купороса.

Присутствие весьма малых количеств H_2O_2 легко обнаружить действием на хромовую кислоту в присутствии серного эфира. Перекись водорода, действуя на хромовую кислоту (Cr_2O_3) тепло-

краснаго цвѣта, переводитъ ее въ высшую степень окисленія - надхромовую кислоту (CrO_5), окрашенную въ темно-синій цвѣтъ; т.о. присутствіе H_2O_2 должно обнаружиться посиненіемъ жидкости. Но если не взять предосторожности, то это посиненіе, вначалѣ очень сильное, сейчасъ-же исчезаетъ, вслѣдствіе того, что надхромовая кислота весьма непостоянна и, едва образовавшись, тотчасъ-же разлагается. Для того, чтобы укрѣпить это окрашиваніе, пользуются свойствами надхромовой кислоты растворяться въ скорѣе эфирѣ, причемъ въ такомъ растворѣ она является уже болѣе постоянной; такъ что, взбалтывая H_2O_2, слѣдовательно съ небольшимъ количествомъ хромовой кислоты, съ сильнымъ эфиромъ, можно перевести всю образующуюся надхромовую кислоту въ эфирный растворъ, а т.к. эфиръ легче воды, то на поверхности взятаго нами раствора получится слой эфира, окрашенный надхромовой кислотой въ густой синій цвѣтъ.

Чтобы показать эту реакцію на опытѣ, будемъ готовить H_2O_2 дѣйствіемъ

серной кислоты на перекись бария, а хромовую кислоту действием серной же кислоты на соль хромовой кислоты - $K_2Cr_2O_7$ - двухромокалиевую соль. Для этого в пробирку помещаем BaO_2 и действуем на нее разведенной серной кислотой, взятой с избытком для того, чтобы ея хватило не только на образование H_2O_2, но и на образование хромовой кислоты из $K_2Cr_2O_7$. Прилив серного эфира, а затем каплю $K_2Cr_2O_7$, мы сейчас-же замечаем окрашивание слоя эфира в густой синий цвет.

III

Окислы.

12

Кислород, как было уже сказано выше, дает соединения со всеми элементами, за исключением фтора, который, повидимому, совершенно не способен соединяться с кислородом. Эти соединения носят общее название „окислов" и имеют важное теоретическое значение, так как элементы лучше всего характеризуются их кислородными соединениями. Некоторые элементы, как напр., цинк Zn, алюминий Al и др., дают с O только одно соединение (окись

цинка ZnO, окись алюминия Al_2O_3), но большая часть элементов дает несколько соединений, несколько „степеней окисления"; так, для воды мы знаем две степени окисления: H_2O и H_2O_2. Некоторые элементы дают таких соединений очень много; так, азот N, хотя и трудно соединяется с O, но дает степеней окисления очень много:

N_2O – закись азота.
NO – окись азота
N_2O_3 – азотистый ангидрид
N_2O_4 – азотноватый ангидрид
N_2O_5 – азотный ангидрид.
N_2O_7 – ангидрид надазотной кислоты, еще мало изследованный.

Как мы видим, все эти степени окисления обозначаются особыми названиями; при этом, если элемент имеет только одну степень окисления, то ее во большинстве случаев нав. „окисью"; если же степеней окисления две, то низшую степень окисления нав. „закисью". Если, наконец, элемент дает несколько степеней окисления, то им дают названия из числа вышеуказанных, руководствуясь часто при этом не количеством заключающегося в них

кислорода, а только их химическим характером. Так, „перекисью" нав. окисел, не дающий солей ни с кислотами, ни с основаниями; „ангидридом" - окисел, дающий соли с основаниями. Поэтому иногда окислам дают и другие, более соответствующие им названия; так, кроме окиси серебра Ag_2O существует еще другой окисел, весьма непрочный, состава Ag_4O, кр. нав. „недокисью"; железо кроме окиси Fe_2O_3 и закиси FeO имеет еще окисел, стоящий по составу между теми двумя этими: $Fe_3O_4 = FeO + Fe_2O_3$, кр. нав. „закисью-окисью" железа.

Часто, когда элемент дает несколько степеней окисления, для нав. тех этих последних употребляют прилагательное, происходящее от названия этого элемента, образовавшего окись; прилагательное это оканчивают на „ная" для обозначения высшей степени окисления, а на „истая" - для обозначения низшей; так напр., железистая и железная окиси - все равно, что закись и окись железа. Если, наконец, данный элемент образует один ангидрид, то его название

составляютъ изъ прилагательнаго, произведеннаго отъ названія этого простого тѣла, оканчивая его на „ный" и изъ слова „ангидридъ", напр., азотный ангидридъ; для низшихъ-же степеней окисленія прилагательное оканчиваютъ на „атистый, истый, оватый", напр., хлорноватистый, хлористый, хлорноватый ангидриды.

— Выше при опредѣленіи металловъ и металлоидовъ, мы ограничились очень краткими поясненіями безъ указанія на существенные признаки отличія тѣхъ и другихъ; такъ, при опредѣленіи металловъ мы указали на ихъ признаки: ковкость, теплопроводность, электропроводность, блескъ, и назвали металлоидами всѣ остальные элементы, необладающіе совокупностью этихъ свойствъ. Постараемся теперь указать на отличіе этихъ двухъ разрядовъ элементовъ съ химической точки зрѣнія.

Представимъ себѣ нѣсколько элементовъ изъ той и другой группы:

Металлоиды	Металлы
Сера — S	Na - натрій
Фосфоръ — P	Fe — желѣзо
Азотъ — N.	Cu — мѣдь
и т. д.	и т. д.

Изъ разсмотрѣнія способности элементовъ соединяться между собою, оказывается, что энергично соединяются между собою съ образованіемъ прочныхъ соединеній только элементы, взятые изъ различныхъ рядовъ; элементы-же взятые изъ одного и того-же ряда или вовсе не соединяются, или образуютъ очень непрочныя соединенія; напр., азотъ (N) не соединяется ни съ фосфоромъ (P), ни съ сѣрой (S). Точно также и металлы не соединяются между собой, если-же и соединяются, то образуютъ неопредѣленныя соединенія - сплавы, соотвѣтствующія механическимъ соединеніямъ или соединеніямъ съ кристаллизаціонной водой. Наоборотъ, элементы изъ различныхъ рядовъ, т. е. металлоиды и металлы соединяются между собою съ. энергично, давая съ. прочныя соединенія; такъ, при соединеніи S съ желѣзомъ (Fe) замѣчается отдѣленіе тепла и свѣта, происходитъ горѣніе.

Все вышескаванное наблюдается особенно ярко въ стремленіи къ соединенію между собою металлическихъ и металлоидныхъ оксидовъ.

Оксиды металлоид.	Оксиды металловъ
Cl_2O окись хлор	Na_2O. окись натр

SO_3 серный ангидрид Fe_2O_3 окись жел.
P_2O_5 фосфорный ангидр CuO ок. меди
N_2O_5 азотный ангидр Al_2O_3 ок. алюмин

Металлоидные окислы почти не соединяются между собою, равно как и окислы металлов, но стремление к соединению между металлоидными и металлическими окислами очень сильно; напр., окись меди CuO, соединяясь с серным ангидридом SO_3 образует очень прочное соединение $CuSO_4$ – сернокислую медь (медный купорос).

Все указанные условия служат первым признаком различия металлоидов и металлов.

Второй признак различия основан на том, как они относятся к действию электричества. Если разлагать какое-либо соединение металла с металлоидом гальваническим током, то на положительном полюсе всегда выделяется металлоид, а на отрицательном – металл; поэтому металлы вообще будут электроположительны, а металлоиды электроотрицательны.

Точно также при действии гальванического тока на соединение металлического окисла с металлоидным, на отрица-

тельномъ полюсѣ выдѣляется обыкновенно металлическій окисель, а на положительномъ - металлоидный.

Разсматриваемые нами два ряда окисловъ носятъ еще особыя названія, а именно: металлическіе окислы наз. „основными окислами", а металлоидные „кислотными". Значеніе этихъ названій объясняется свойствами соединеній этихъ окисловъ съ водою.

Огромное большинство окисловъ, какъ металловъ, такъ и металлоидовъ, способны давать съ водою химическія соединенія - гидраты; напр.,

$$K_2O + H_2O = 2KHO.$$ Водный калій (щелочь)

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$ Азотная кислота

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

Первую группу составляютъ „кислоты". Этотъ разрядъ гидратовъ окисловъ характеризуется прежде всего кислымъ вкусомъ; исключенія составляютъ лишь тѣ немногія кислоты, кѣтія нерастворимы въ водѣ, а, слѣд., и въ слюнѣ, и кѣтія

поэтому не могут производить впечатления на наш орган вкуса, напр., кремневая. Далее,- кислоты способны реагировать с углекислыми солями (мел, сода и др.), вытесняя из них углекислоту; внешним образом это показывается тем, что замечается шипение, вследствіе выделенія углекислоты. Этот признак основан на том, что углекислота представляет собою одну из слабых кислот*), и потому вытесняется почти всеми другими кислотами. Наконец, третій признак кислоты состоит в способности изменять цвет некоторых растительных пигментов; так, синій цвет лакмуса изменяется под действіем кислот в красный.

— Вторую группу гидратов составляют „основанія" или „щелочи", кот. по свойствам своим представляют прямую противоположность кислотам. Они также имеют свой характерный вкус - щелочной (вкус щелочи, мыла); на углекислыя соли они не действуют, а на кислоты действуют об-

---

*) Слабое ея лишь сильная кислота HCl.

ратно, т.е. лакмусъ, окрашенный кислотой въ красный цвѣтъ, онъ возвращаютъ въ первоначальный синій. – Существуютъ растительные пигменты, на которые кислоты не дѣйствуютъ, а основанія дѣйствуютъ. Къ такимъ относится желтый пигментъ дерева – „куркума", окрашивающійся подъ дѣйствіемъ основаній въ бурый цвѣтъ; но при обыкновенной крѣпости раствора сразу побурѣнія не замѣчается и оно становится ясньимъ лишь послѣ того, какъ бумажка высохнетъ. –

При разсмотрѣніи состава кислотъ и основаній оказывается, что кислоты суть гидраты окисловъ металлоидовъ, а основанія – гидраты окисловъ металловъ. При этомъ они показываютъ тѣ-же свойства, что и элементы, т.е. основанія не соединяются между собою, равно, какъ и кислоты, но основанія и кислоты соединяются энергично между собою, образуя „соли"; такъ, гидратъ окиси натрія реагируетъ съ азотной кислотой, образуя азотнонатровую соль:

$$HNO_3 + NaHO = NaNO_3 + H_2O.$$

Замѣтимъ при этомъ, что при обра-

зованій солей всегда попутно образуется и вода, что весьма характерно.

Соль, продукт взаимодействия кислоты и оснований, представляет собою тело, среднее по отношению к их свойствам; с точки зрения состава она, как видно из формулы ($NaNO_3$, Na_2SO_4) представляет кислоту, в кой водород замещен металлом.

Прежде считали, что причиною кислотных свойств кислоты, самой существенной частью ея является кислород, но этот взгляд оказывается в настоящее время не совсем справедливым, так как со времени его установления открыт целый ряд кислот, не содержащих вовсе кислорода; так, водородныя соединения галлоидов: HCl, HBr по своим свойствам представляют очень энергичныя кислоты, а между тем они не содержат кислорода. Правильнее принять, что более важную роль здесь играет водород и, смотря по тому, с чем он соединяется, получаются основания или кислоты. Подтверждением этому служит тот факт, что кислотныя свойства многих металлоидных

окисловъ обнаруживаются только въ присутствіи воды, когда эти окислы являются, слѣд., уже въ видѣ гидратовъ, т.е. тогда, когда кромѣ O присутствуетъ и H. Напр., если растворить сѣрнистый ангидридъ SO_2 въ безводномъ спиртѣ, то этотъ растворъ не показываетъ кислотныхъ свойствъ, не разлагаетъ, напр., съ щелочными углекислыхъ солей; но если къ этому раствору прилить воды, то тотчасъ-же наблюдается разложеніе углекислыхъ солей съ выдѣленіемъ углекислоты.

Такимъ образомъ оказывается, что кислотный характеръ тѣла зависитъ главнымъ образомъ отъ H; но все таки нельзя безусловно отрицать и значенія присутствія O, такъ какъ нѣкоторые основные окислы по присоединеніи къ нимъ новаго количества O превращаются въ кислотные. Такъ, закись марганца MnO даетъ гидратъ MnH_2O_2, представляющій собою очень энергичное основаніе. Если будемъ увеличивать въ MnO содержаніе кислорода, то получимъ Mn_2O_3 – окись марганца, уже менѣе энергичное основаніе; въ MnO_2 – перекиси марганца накопилось уже столько O, что это вещество безразличное,

т. е. не дающее солей при реакциях съ кислотами, и наконецъ, въ Mn_2O_7 - ангидридъ марганцовой кислоты, такъ много кислорода, что его гидратъ $HMnO_4$ представляетъ собою уже кислоту.

Перейдемъ теперь къ описанію другихъ элементовъ. При этомъ для удобства изученія будемъ распредѣлять элементы по группамъ, соединяя въ одной группѣ элементы, сходные между собою, и изученіе наше начнемъ съ элементовъ, металлоидныя свойства которыхъ выступаютъ всего рѣзче. На первомъ планѣ здѣсь стоитъ группа галоидовъ.

Группа галоидовъ.

Эта группа заключаетъ въ себѣ четыре элемента, до крайности сходныхъ между собою: хлоръ Cl, бромъ Br, іодъ J и фторъ F.(*)

Располагая ихъ въ порядкѣ атомнаго вѣса, получаемъ:

F	Cl	Br	J
19.	35,5	80	127

(*) Они наз. „галоидами" или „солеродами" по способности ихъ образовывать непосредственно съ металлами солеобразныя соединенія.

Особенно сходны между собою Cl, Br и J, и в химическом отношении это сходство выражается в одинаковости реакций. Все они весьма энергично реагируют с металлами, к кислороду и всех и них самое слабое сродство, а у фтора, как мы уже знаем, этого сродства совсем нет; с водородом все они соединяются очень энергично с выделением большого количества тепла, образуя соединения, состав которых выражается одинаковыми формулами (HCl, HBr, HJ, HF) и которые все представляют собою газы бесцветные, с острым запахом, чрезвычайно энергично растворимые в воде; насыщенные растворы их все представляют собою бесцветные, дымящиеся жидкости и все суть сильные кислоты. Сходство, словом, в реакциях полнейшее.

Хлор. (x)

Cl = 35,5.

Будучи элементом весьма энергичным, хлор в природе в свободном состоянии не встречается, а встречается главным

(x) Хлор был открыт Шееле в 1774 г.

образомъ въ видѣ соединеній съ металлами. Самое распространенное соединеніе его – обыкновенная поваренная соль, представляющая собою соединеніе хлора съ металломъ натріемъ – хлористый натрій $NaCl$; она встрѣчается растворенною въ водѣ нѣкоторыхъ источниковъ, составляетъ главную массу солей морской воды и залегаетъ цѣлыми пластами внутри земли въ видѣ такъ наз. каменной соли.

Полученіе. Для полученія хлора удобно употреблять водородное его соединеніе – хлористо-водородную или какъ ее иначе называютъ „соляную" кислоту HCl. Чтобы получить изъ нея Cl, надо отнять чѣмъ-либо соединенный съ послѣднимъ H, и этого достигнуть оказывается очень легко, пользуясь тѣмъ, что Cl не соединяется прямо съ O: дѣйствуя на HCl кислородомъ, мы и получимъ свободный Cl. Но т. к. дѣйствовать прямо свободнымъ кислородомъ оказывается неудобнымъ, то пользуются веществами, богатыми кислородомъ и легко его отдающими, напр., перекисью марганца MnO_2. Если водянымъ растворомъ хлористо-водородной кислоты обольемъ MnO_2 и будемъ слегка подогрѣвать, то замѣтимъ выдѣленіе хлора.

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Но если эту реакцию будем вести на холоду, то выделения хлора не заметим, а получим темно-бурую жидкость, представляющую собою хлорное соединение марганца $MnCl_4$.

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

Это соединение $MnCl_4$ весьма непрочно и легко разлагается с выделением хлора

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

На практике не берут обыкновенно готовой соляной кислоты, а получают ее тут-же действием серной кислоты на хлористый натрий:

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

Т. О. для получения хлора нужно взять серной кислоты, перекиси марганца и поваренной соли и смесь эту подвергать нагреванию, необходимому для разложения образующегося $MnCl_4$. Тогда выделяющаяся HCl будет действовать на MnO_2, результатом чего и явится выделение Cl; но остаток разложения здесь будет иной, так как образующийся $MnCl_2$ теперь-же разлагается избытком серной кислоты:

$$MnCl_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2HCl,$$

так что реакцию следует написать так:

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

При добывании хлора мы должны возможности применять обычные приемы собирания газов, т. е. над водою или ртутью; над ртутью нельзя собирать хлор потому, что он с нею, как и со многими другими металлами соединяется прямо; над водою - потому, что в последней он растворяется, хотя впрочем растворимость его в теплой и соленой воде очень мала. Поэтому хлор можно собирать или над водой, насыщенной поваренной солью, или-же, пользуясь его большим удельным весом, прямо в сосуд, пропустивши газоотводную трубку до дна этого последнего; хлор будет ложиться на дно сосуда и постепенно вытеснять из этого последнего воздух; благодаря же его цвету легко видеть, когда весь сосуд будет им наполнен.

Свойства. Хлор представляет собою газ зеленовато-желтого цвета с сильным удушливым запахом. Уд. в. его = 35,5 ($H=1$) или 2,45 (воздух = 1). Он довольно легко (при обык. t° под давлением 4 атм. или при нормальном

давленіи при (-40°) сгущается въ желтую подвижную жидкость, гр. в. 1,3, кипящую при (-33,5°). Растворимость его въ водѣ довольно большая по сравненію съ постоянными газами: 1 об. воды при 20° растворяетъ 2 об. Cl; такой растворъ носитъ названіе „хлорной воды" и обладаетъ всѣми свойствами газообразнаго хлора, почему часто и употребляется близко послѣдняго въ медицинской и лабораторной практикѣ. Если его охлаждать ниже 0°, то образуется особое молекулярное соединеніе въ видѣ кристалловъ состава $Cl_2 . 10 H_2O$, существующее лишь при низкихъ t° и легко разлагающееся уже при об. t° опять на Cl и воду.

По своему химическому характеру хлоръ представляетъ элементъ весьма энергичный; онъ соединяется прямо со всѣми элементами, исключая азота, углерода и кислорода; да и съ этими послѣдними онъ можетъ соединяться косвенными путями, давая непрочныя соединенія. Въ большей части случаевъ соединеніе происходитъ уже при об. t°; а при нагрѣваніи оно сопровождается большею частью отдѣленіемъ тепла и свѣта, т. е. горѣніемъ. Результатами

такого соединенія являются хлористые, сомобравные металлы; такъ, мелкій порошокъ сурьмы, внесенный въ атмосферу хлора, горитъ яркимъ пламенемъ, образуя треххлористую сурьму $SbCl_3$; накодная проволока, накаленная съ одного конца, горитъ совершенно въ Cl, превращаясь въ хлористую мѣдь; фосфоръ, калій горятъ безъ предварительнаго подогрѣванія. Но особенно энергично Cl соединяется съ водородомъ: струя H горитъ въ атмосферѣ Cl, а смѣсь H и Cl въ равныхъ объемахъ сильно взрываетъ отъ дѣйствія прямыхъ солнечныхъ лучей.(1) Сродство H къ Cl столь велико, что оно проявляется даже по отношенію къ H связанному, находящемуся въ соединеніяхъ. Такъ, свѣтильный газъ, представляющій собою смѣсь нѣсколькихъ соединеній H съ углеродомъ (C), зажженный на воздухѣ, продолжаетъ горѣть въ атмосферѣ хлора, но горитъ тусклымъ, сильно коптящимъ пламенемъ. Послѣднее обстоятельство объясняется выдѣленіемъ образомъ: такъ какъ хлоръ

(1) Въ темнотѣ соединенія не происходитъ, а въ разсѣянномъ свѣтѣ оно происходитъ медленно и безъ взрыва.

не соединяется прямо съ углеродомъ, то онъ при накаливаніи соединенія H_2C отнимаетъ у этого соединенія H_2, углеродъ-же выдѣляется въ свободномъ состояніи, образуя копоть.

Вообще на всѣ органическія вещества хлоръ дѣйствуетъ очень сильно, отнимая отъ нихъ H_2. Этимъ объясняется то обстоятельство, что Cl_2 очень вреденъ для дыханія: онъ производитъ кашель и воспаленіе дыхательныхъ путей. На этомъ-же свойствѣ хлора основано и примѣненіе его въ практикѣ для бѣленія тканей, массы для листовъ бумаги, словомъ, всего, состоящаго изъ клѣтчатки, окрашенной растительными пигментами. Хлоръ дѣйствуетъ на красящее вещество клѣтчатки, изминяетъ его и превращаетъ въ безцвѣтное вещество, но послѣ того начинаетъ дѣйствовать и на самую клѣтчатку; поэтому-то бѣленіе хлоромъ и требуетъ извѣстнаго рода техническихъ предосторожностей.

Бѣленіе тканей обусловливается не прямымъ дѣйствіемъ хлора, а сводится къ окисленію. Это видно изъ того, что бѣлящее дѣйствіе хлора скавывается

Имп. Казан. Ветеринар. Ин-т
БИБЛІОТЕКА.

лишь въ присутствіи воды, а отсюда окислительную реакцію можно представить себѣ такъ, что Cl отнимаетъ H у воды, а O послѣдней уже дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ на растительные пигменты.

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

Что дѣйствительно Cl отнимаетъ H у воды, можно видѣть изъ слѣдующаго: если наполнимъ цилиндръ хлорной водой и выставимъ его на свѣтъ, то въ скоромъ времени замѣтимъ выдѣленіе пузырьковъ газа, кры̀й оказывается кислородомъ.

Показать на опытѣ, что отбѣливаніе состоитъ въ окисленіи, а не въ прямомъ дѣйствіи хлора, можно слѣдующимъ образомъ. Сами по трубкѣ a (Рис. № 33), доходящей почти до дна сосуда A, въ хлоръ помѣстимъ кусокъ ткани, окрашенный аливаринолъ въ красный цвѣтъ, будемъ пропускать Cl, хорошо высушенный, то не замѣтимъ никакого обезцвѣчивающаго дѣйствія хлора на ткань. Но если затѣмъ по трубкѣ b пустимъ въ цилиндръ водяной паръ, то лишь только этотъ послѣдній коснется ткани,

тотчасъ-же начнется уничтоженіе краснаго краскаго вещества, и въ теченіе очень короткаго промежутка времени ткань совершенно обезцвѣтится.

Бромъ.

Br = 80.

Бромъ, какъ и его аналогъ - хлоръ, является элементомъ весьма распространеннымъ, но встрѣчается онъ въ гораздо меньшихъ количествахъ. Главный источникъ брома въ природѣ - морская вода, въ коей онъ находится въ видѣ соединеній съ металлами, главнымъ образомъ въ видѣ бромистаго натрія $NaBr$; нѣкоторые минеральные источники содержатъ также бромистые металлы вмѣстѣ съ избыткомъ хлористаго натрія; наконецъ, соединенія брома съ металлами находятся всегда и въ верхнихъ слояхъ соляныхъ залежей.

Полученіе. Полученіе брома вполнѣ аналогично полученію хлора: смѣсь MnO_2 и $NaBr$ обливаютъ сѣрной кислотой и затѣмъ нагрѣваютъ.

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

На практикѣ бромъ въ большихъ количествахъ добываетъ изъ минеральныхъ источниковъ и изъ такъ наз. „маточныхъ разсоловъ", остающихся послѣ извлеченія поваренной соли изъ морской воды. Для полученія поваренной соли изъ морской воды, эту послѣднюю подвергаютъ выпариванію; по мѣрѣ испаренія воды, концентрація раствора все болѣе и болѣе увеличивается, и наконецъ, находящіяся въ немъ соли начинаютъ выдѣляться въ видѣ кристалловъ, выкристаллизовываться. При этомъ количество каждой выдѣляющейся изъ раствора соли зависитъ, понятно, отъ количества, въ какомъ содержалась эта соль въ растворѣ и отъ ея растворимости: чѣмъ большее растворимость соли въ водѣ и чѣмъ меньшее количество ея находится въ растворѣ, тѣмъ позднее такая соль начнетъ выкристаллизовываться. Изъ морской воды при ея испареніи прежде всего выдѣляется поваренная соль $NaCl$, и когда ея выдѣлилось уже значительное количество, то остающаяся жидкость, маточный разсолъ, содержащій въ себѣ оставшуюся $NaCl$, нѣкоторое количество $NaBr$ и др. солей, и идетъ на полученіе

брома. В маточных рассолах французский ученый Балар и открыл бром в 1826 г.

Из смеси растворов солей в маточном рассоле легко выделить Br, пользуясь тем, что Br очень сходен с Cl, но энергия его слабее и потому Cl вытесняет Br из его соединений с Na, K и др. металлами. Для этого в заводской практике в особом аппарате приготовляют Cl и пропускают его через нагретые маточные рассолы, причем Cl вытесняет Br, который и переходит.

Иногда же употребляется другой прием для получения брома, основанный на том, что бромистые металлы легче разлагаются серной кислотой, чем металлы хлористые. Добывание по этому способу ведется так: определяется аналитически количество находящегося в маточном рассоле брома, вычисляется количество серной кислоты и перекиси марганца, необходимых для того, чтобы выделить весь этот бром и чтобы при этом не произошло выделения хлора, а затем вычисленное количество этих веществ прибавляется к маточному рассолу

и этотъ послѣдній подогрѣваютъ. Выдѣляющіяся пары брома переконяютъ въ холодильникъ и они тамъ скучиваются въ тяжелую красно-бурую жидкость. Послѣ первой перегонки Br получается водный; воду эту удаляютъ, встряхивая полученный бромъ съ сѣрной кислотой, причемъ такъ какъ бромъ тяжелѣе сѣрной кислоты, то онъ и падаетъ на дно; затѣмъ его подвергаютъ вторичной перегонкѣ.

Свойства. Бромъ представляетъ собою жидкость красно-бураго цвѣта съ сильнымъ характернымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ хлора; уд в. при 0° = 3,18 (воздуха = 1). Онъ весьма летучъ, выдѣляетъ уже при обык. t° бурые пары и кипитъ при 63°; плотность его паровъ = 80 (H = 1). Въ водѣ онъ растворяется нѣсколько лучше хлора; растворъ имѣетъ желтовато-красный цвѣтъ и носитъ названіе „бромной воды". При охлажденіи бромной воды ниже 0° выдѣляются красные кристаллы состава $Br_2 . 10 H_2O$, легко разлагающіеся при обык. t°. Въ спиртѣ, эфирѣ бромъ растворяется очень легко.

Въ химическомъ отношеніи бромъ гребывайно схожъ съ хлоромъ, но обладаетъ нѣсколько меньшей энергіей, почему и вы-

тъсняется хлоромъ изъ очень многихъ своихъ соединеній; съ H бромъ соединяется также только при нагръваніи, а не при одномъ лишь дъйствіи солнечнаго свъта, какъ хлоръ.

Іодъ.

J = 127.

Іодъ встръчается въ природѣ также въ видѣ соединеній съ металлами въ морской водѣ и въ водѣ нѣкоторыхъ минеральныхъ источниковъ, но въ столь незначительномъ количествѣ, что добываніе его изъ морской воды является невыгоднымъ, и его извлекаютъ обыкновенно изъ золы морскихъ водорослей, которыя усваиваютъ его изъ морской воды.

Всѣ вообще растенія для своего произрастанія требуютъ нѣкоторыхъ элементовъ, которые они и извлекаютъ изъ окружающей ихъ среды – земли или воды – въ видѣ соединеній этихъ элементовъ. Такъ, всѣ сухопутныя растенія выбираютъ изъ почвы соли калія и концентрируютъ ихъ въ своемъ органивмѣ, такъ что зола такихъ растеній оказывается содержащей уже порядочное количество этихъ солей.* Точно также

морскія водоросли выбираютъ изъ воды растворенныя въ ней соединенія іода, главнымъ образомъ іодистый натрій NaJ, и зола ихъ содержитъ эти соединенія іода уже въ значительно большемъ количествѣ, чѣмъ морская вода. Золу водорослей и употребляютъ для полученія іода, причемъ также, какъ и при полученіи Br, пользуются тѣмъ, что J обладаетъ наименѣе прочной энергіей, сравнительно съ Cl и Br; но для выдѣленія іода употребляютъ обыкновенно не сѣрную кислоту и перекись марганца, а прямо свободный хлоръ. Для этого золу морскихъ водорослей подвергаютъ выщелачиванію, т.е. дѣйствію горячей воды, края и извлекаютъ изъ нея всѣ растворимыя вещества. На полученные при испареніи такихъ щелоковъ маточные рас-

---

*Иногда растенія выбираютъ и концентрируютъ въ своемъ организмѣ элементы, столь въ небольшихъ количествахъ содержащіяся въ почвѣ, что ихъ нельзя даже обнаружить; къ числу такихъ элементовъ принадлежитъ, напр., литій (Li); и однако табачная зола содержитъ этотъ послѣдній уже въ значительномъ количествѣ.

(**) Въ золѣ морскихъ растеній іодъ и былъ отк-

соли и действуют хлорной водой, причем иод, по своей малой растворимости в воде, выделяется в осадок и получается в виде черного порошка, который собирают, высушивают и очищают перегонкой.

Свойства. Иод представляет собою твердое, кристаллизующееся в виде пластинок, тело черновато-серого цвета с металлическим блеском. Он хрупок, легко растирается в порошок почти черного цвета, обладает запахом, слегка напоминающим запах хлора. Уд. в. его = 4,95 (вода = 1); при 114° он плавится, а при 184° переходит; вполне пары его получаются и при обык. t°. Пары его имеют красивый фиолетовый цвет; плотность их = 127 (H = 1) или 8,7 (воздух = 1). При этом иод не переходит через жидкое состояние, а прямо из твердого состояния обращается в парообразное, „возгоняется", и прямо из паров переходит в твердое кристаллическое состояние.

рыт Куртуа в 1811 году.

Въ водѣ іодъ растворяется очень мало; растворъ - желтобураго цвѣта - очень сходенъ съ растворами въ водѣ брома и хлора и дѣйствуетъ также бѣлящимъ образомъ, но уже въ значительно слабѣйшей степени. Нѣсколько лучше онъ растворяется въ спиртѣ, причемъ растворъ, также желтобураго цвѣта, носитъ названіе „іодовой тинктуры", и весьма легко въ эфирѣ, сѣроуглеродѣ и хлороформѣ; въ этихъ послѣднихъ жидкостяхъ онъ растворяется съ фіолетовымъ цвѣтомъ, т. е. съ тѣмъ-же цвѣтомъ, какой свойственъ его парамъ. Фактъ этотъ замѣчателенъ въ томъ отношеніи, что сближаетъ растворы съ превращеніемъ жидкостей въ пары.

Въ химическомъ отношеніи іодъ представляетъ полнѣйшее сходство съ Cl и Br, но обладаетъ еще меньшей энергіей, почему и вытѣсняется ими изъ своихъ соединеній. Съ H онъ прямо не соединяется, а съ металлами соединяется только при нагрѣваніи. Изъ его реакцій весьма замѣчательна реакція на крахмалъ, служащая показателемъ присутствія озона. Съ крахмаломъ іодъ даетъ соединеніе, окрашенное въ темно-синій

цвѣтъ; соединеніе это особаго тѣла, принадлежащее къ растворенію твердаго тѣла въ твердомъ-же. Что это такъ, что соединеніе это приближается къ растворамъ, на это указываетъ то обстоятельство, что синее окрашиваніе его исчезаетъ при нагрѣваніи и вновь появляется при охлажденіи. На органическія тѣла іодъ дѣйствуетъ на подобіе брома и хлора, но только гораздо слабѣе; на этомъ основаніи онъ и употребляется въ медицинѣ, какъ средство, производящее легкое наружное воспаленіе верхняго слоя кожи - эпидермиса. Онъ имѣетъ также обширное примѣненіе въ фотографіи и въ производствѣ анилиновыхъ красокъ.

Фторъ.

$H = 19.$

Фторъ, вслѣдствіе своей крайней энергіи, не встрѣчается въ свободномъ состояніи въ природѣ; въ связанномъ-же состояніи, въ соединеніи съ металлами, онъ встрѣчается довольно часто, главнымъ образомъ въ видѣ минераловъ: плавиковаго шпата (*) CaF_2 и криолита - $AlF_3.3NaF$. Въ весьма малыхъ количествахъ онъ содержится также въ

золъ растеній и въ тѣлъ животныхъ – въ крови, мозгъ, костяхъ (особенно въ зубной эмали).

Фторъ обладаетъ столь сильною способностью соединяться со всѣми другими тѣлами, за исключеніемъ кислорода, что благодаря этому свойству онъ долгое время и не могъ быть полученъ въ свободномъ состояніи. Причина неудачныхъ попытокъ получить свободный фторъ лежитъ съ одной стороны въ крайней энергіи фтора, обусловливающей и крайнюю прочность его соединеній, а съ другой стороны въ томъ обстоятельствѣ, что особенно сильной энергіей онъ обладаетъ къ кремнію, а кремній входитъ въ составъ тѣхъ матеріаловъ, изъ которыхъ приготовляются сосуды, въ составъ стекла; поэтому, если и удавалось, можетъ быть, получить свободный фторъ, то наблюдать его свойства не приходилось, такъ какъ онъ при образованіи моментально вступалъ въ соединеніе съ кремневой кислотой.

Лишь недавно (1886 г.) французскому ученому Муассану удалось получить свободный фторъ электролизомъ въ платиновомъ сосудѣ двойной соли, состоящей изъ фтористаго натрія и фтористаго водорода:

Na H. Hl, причемъ на положительномъ электродѣ и выдѣлялся газообразный фторъ. Муассану удалось наблюдать и цвѣтъ газообразнаго фтора, для чего онъ поступалъ слѣдующимъ образомъ. Бралъ платиновую трубку съ двумя тубулусами, концы коей закрывалъ отшлифованными пластинками изъ безцвѣтнаго прозрачнаго плавиковаго шпата, на который фторъ не дѣйствуетъ. (Рис. № 34). Трубку эту онъ помѣщалъ нѣсколько наклонно, а затѣмъ черезъ нижній тубулусъ наполнялъ ее фторомъ; о томъ, что вся трубка была уже наполнена этимъ газомъ можно было судить по воспламенению куска кремнія, помѣщеннаго у отверстія верхняго тубулуса. Благодаря прозрачности пластинокъ изъ плавиковаго шпата, Муассану и удалось наблюдать цвѣтъ газообразнаго фтора. Онъ оказался такой-же, какъ и у хлора, но менѣе густой и съ менѣе зеленоватымъ оттѣнкомъ. Помощію особыхъ приспособленій Муассанъ опредѣлилъ и плотность фтора, причемъ она оказалась нѣсколько ниже теоретичес-

---

(*) Названіе, плавиковый шпатъ этотъ минералъ получилъ потому, что онъ придаетъ лекопла-

кой, а именно: не 1,3, а 1,25 (воздухъ = 1).
Свойства. При обыкновенной t° фторъ оказывается элементомъ, обладающимъ наибольшей химической энергіей изъ всѣхъ извѣстныхъ простыхъ тѣлъ. Водородъ, сера, мышьякъ, кремній и многія другія тѣла даже безъ предварительнаго нагрѣванія сгораютъ въ атмосферѣ фтора. Водородъ онъ разлагаетъ при обыкнов. t°, причемъ наблюдается синій цвѣтъ отъ образующагося озона; но такъ какъ озонъ непроченъ, то синій цвѣтъ постепенно ослабѣваетъ и наконецъ совершенно исчезаетъ. Всѣ органическія вещества сильно фторомъ разъѣдаются.

Если мы сравнимъ четыре разсмотрѣнные нами элемента: фторъ, хлоръ, бромъ и іодъ, то замѣтимъ въ нихъ замѣчательную постепенность измѣненія физическихъ свойствъ съ измѣненіемъ атомнаго вѣса. Эту постепенность легко видѣть въ прилагаемой таблицѣ. (Стр. 231).
Подобная-же постепенность замѣчается и въ химическихъ свойствахъ галоидовъ. Такъ, сродство къ H и металламъ умень-

---

кость рудными примѣсями при выплавкѣ металловъ.

тается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса: наибольшимъ сродствомъ обладаетъ фторъ, наименьшимъ іодъ. По отношенію къ кислороду замѣчается совершенно обратное: чѣмъ болѣе атомный вѣсъ галлоида, тѣмъ энергичнѣе онъ соединяется съ кислородомъ; такъ, самыя прочныя кислородныя соединенія образуетъ іодъ, менѣе прочныя бромъ и хлоръ; для фтора-же вовсе неизвѣстно кислородныхъ соединеній.

Назв. элемен.	Fl.	Cl	Br	J
Атомные вѣса	19	35,5	80	127
Сост. при об. t°	Газъ тр. жд.	Газъ л. жд.	Жидкость	Твер. тѣло
Цвѣтъ	Свѣт. ж-зел.	Желто-зел.	Красно-бур.	Почти черный
Уд. в. въ жид. сост.	— " —	1,3	3,18	4,95
Температ. плавл.	— " —	— " —	-7°	+114°
Температ. кипѣн.	— " —	~~40°~~ 33,5.	+63	+184°

Водородныя соединенія галлоидовъ.

Всѣ четыре равномѣрныя числа галлоида даютъ съ водородомъ соединенія - галлоидо-водородныя кислоты, въ высшей степени сходныя между собою по своимъ свойствамъ: всѣ онѣ при об. t° суть безцвѣтные газы съ острымъ запахомъ, сравнительно

легко кристаллы въ жидкость и сильно дымящіяся на воздухѣ. Это свойство дымиться на воздухѣ зависитъ отъ сильнаго сродства этихъ соединеній къ водѣ; они притягиваютъ влагу воздуха и переводятъ ее въ капельно-жидкое состояніе, что и производитъ на глазъ впечатлѣніе дыма. Это сродство къ водѣ у всѣхъ соединеній галоидовъ съ водородомъ весьма значительно; всѣ они поглощаются въ большомъ количествѣ водою съ выдѣленіемъ большого количества тепла.

Хлористый водородъ.

HCl.

Съ водородомъ хлоръ соединяется очень энергично, но не при всякихъ условіяхъ: въ абсолютной темнотѣ и при низкихъ температурахъ соединенія не происходитъ, и для того, чтобы оно произошло является необходимымъ дѣйствіе прямыхъ солнечныхъ лучей или-же нагрѣванія. Если зажженную струю водорода внести въ атмосферу хлора, то водородъ продолжаетъ горѣть, образуя хлористый водородъ. Точно также соединеніе H съ Cl происходитъ, если смѣшать эти газы

въ равныхъ объемахъ и смѣсь выставить на солнечный свѣтъ или зажечь; соединеніе при этомъ сопровождается сильнымъ взрывомъ и объемъ получающаяся хлороводорода оказывается такимъ-же, какъ и объемъ взятой смѣси газовъ, т. е. при этомъ увеличенія объема не происходитъ.

Хлористый водородъ встрѣчается въ природѣ готовымъ въ вулканическихъ газахъ, находится также въ видѣ водяного раствора постоянно въ желудочномъ сокѣ и служитъ однимъ изъ факторовъ пищеваренія

Полученіе. Хлороводородъ добывается изъ поваренной соли дѣйствіемъ на нее сѣрной кислоты при нагрѣваніи. Реакція при этомъ слагается двояко, смотря по тому, будемъ-ли мы производить сильное или слабое нагрѣваніе. При слабомъ нагрѣваніи реакція идетъ такимъ образомъ, что происходитъ замѣщеніе только одного атома H въ частицѣ сѣрной кислоты, при чемъ образуется $NaHSO_4$, такъ наз. кислая сѣрно-натровая соль, и хлороводородъ.

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

При сильномъ-же нагрѣваніи происходитъ полное замѣщеніе H въ сѣрной кисло-

тѣ и продуктомъ реакціи является Na_2SO_4 - средняя сѣрно-натровая соль.

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

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Сѣрную кислоту для пріготовленія HCl берутъ обыкновенно разбавленную водою, такъ какъ если взять ее крѣпкую, то реакція идетъ очень бурно, съ большимъ отдѣленіемъ HCl и вся масса сильно пѣнится и пучится.

Свойства. Хлороводородъ - безцвѣтное газообразное вещество съ острымъ запахомъ, уд. в. 1,26 (воздухъ = 1), дымящееся на воздухѣ, сравнительно легко (при 0° подъ давл. 26 ат.) кристаллизующееся въ безцвѣтную жидкость, уд. в. 1,27, кипящую при (-80°). Соединеніе это отличается своимъ постоянствомъ: оно начинаетъ разлагаться только при 1800°. Изъ химическихъ свойствъ его особеннаго вниманія заслуживаетъ его большая растворимость въ водѣ: 1 об. воды поглощаетъ при об. t° до 450 об. газа, причемъ жидкость сильно разогрѣвается и увеличивается въ объемѣ. Большую растворимость HCl въ водѣ легко показать на опытѣ, опрокинувъ наполненный имъ сосудъ открытымъ концомъ въ воду, подкрашенную

для видимости лакмусом (Рис. № 35); вода быстро поднимается по трубке и бьет фонтаном, вследствіе уменьшенія в сосуде давленія отъ громадной растворимости HCl в воде. При этом наблюдается также увеличеніе объема воды и значительное выдѣленіе тепла частью, вследствіе химическаго сродства HCl к водѣ, а частью вследствіе перехода HCl изъ газообразнаго состоянія в жидкое. Вместе с тѣм уменьшается и измѣненіе синяго цвѣта лакмуса в красный, и это указываетъ намъ на то, что растворъ HCl в водѣ обладаетъ кислотными свойствами; это подтверждается кислымъ вкусомъ раствора и способностью его разлагать углекислыя соли. Такой растворъ HCl в водѣ носитъ названіе „соляной кислоты"; кислота эта довольно энергична, способна вытѣснять большинство кислотъ (за исключеніемъ фосфорной и сѣрной) изъ ихъ солей и потому в практикѣ имѣетъ большое примѣненіе. Кислотными свойствами обладаетъ и газообразный HCl, но только в значительно меньшей степени.

В растворѣ HCl в водѣ наблюдаютъ-

ся нѣкоторыя особенности, свойственныя всевозможнымъ кислотамъ, и потому имѣющія очень важное значеніе. Если будемъ насыщать воду хлороводородомъ до откачу при 0°, то получимъ жидкость, сильно дымящуюся и содержащую около 40% HCl. Это - такъ наз. „дымящаяся соляная кислота". При нагрѣваніи такой кислоты и замѣчается слѣдующая особенность: сначала все идетъ нормально - при постепенномъ нагрѣваніи жидкости отгоняется хлористый водородъ и, слѣд., кислота становится все слабѣе и слабѣе. Такимъ образомъ при 100° долженъ-бы былъ выдѣлиться весь газъ или по крайней мѣрѣ кипѣть смѣсь съ водой, но термометръ показываетъ 101, 102° даже до 110°, а жидкость еще не кипитъ, и только при 110-111° наступаетъ правильная перегонка, причемъ растворъ перегоняется весь цѣликомъ, безъ измѣненія, и въ пріемникѣ получается кислота, содержащая около 20% HCl. Это свойство соляной кислоты указываетъ на то, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ соединеніемъ, точка кипѣнія котораго выше точки кипѣнія воды, и что, слѣд.,

соляная кислота есть не просто водный раствор HCl, а скорее - гидрат хлористого водорода ($HCl.8H_2O$). Свойство это очень важно, так как пользуясь им, мы можем получить соляную кислоту с 20% HCl из соляной кислоты произвольной крепости. Так, если взятая кислота будет содержать HCl менее 20%, то сначала будет испаряться преимущественно вода с небольшим лишь содержанием HCl. Температура кипения будет при этом ниже 110° - 111°, но она будет постепенно повышаться, и по мере приближения ея к 110 - 111° перегоняющаяся кислота будет все более и более богата HCl; при 110°-111°-же в перегонке будет являться кислота уже определенной крепости, а именно: с 20% HCl. Такая 20%-ная соляная кислота и употребляется в технике, где она имеет обширное применение.

Бромистый водород.

HBr.

Получение. Прямое соединение брома с водородом происходит только при краснокалильном жаре или в присутствии

губчатой платины, косвенным же путем его можно получить, подобно HCl, действием кислоты на бромистые металлы; при этом нельзя однако употреблять серной кислоты, так как последняя реагирует со HBr, причем серная кислота раскисляется, а HBr - обезвоживается, и следствием этого являются примеси к HBr сернистого ангидрида SO_2 и брома.(x) Обычный способ получения HBr - это действие воды на трехбромистый фосфор PBr_3, получаемый прямым соединением фосфора с бромом:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + PH_3O_3 \quad \text{(3-фосфорная кис.)}$$

На практике не берут обыкновенно готовый PBr_3, а прямо действуют бромом на фосфор в присутствии воды, для чего куски красного фосфора (вследствие меньшей энергии) бросают в колбу, обливают их водой и затем через воронку приливают по каплям жидкий бром (Рис. № 36). В том же случае, когда требуется небольшое количество HBr, то для добывания его по этому способу поступают следующим образом. В од-

---

(x) $2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$

ноль колена W-образной трубки (Рис. №37) помещают куски обыкновенного желтого или красного фосфора и битое стекло, смоченное водой, а в другое наливают жидкий Бром и, закрепив затем открытый конец трубки пробкой, превращают Бром в пары посредством нагревания. Тогда пары Брома приходят понемногу в соприкосновение с фосфором и водою и дают бромистый водород, который и собирается над ртутью. Битое стекло служит здесь для увеличения поверхности соприкосновения.

Свойства. Бромоводород - бесцветный газ, сильно дымящийся на воздухе, уд. в. = 2,8 (воздух = 1), сгущающийся под сильным давлением в жидкость, кипящую при (-73°). Он легко растворяется в воде, образуя бромисто-водородную кислоту, показывающую при нагревании те-же свойства, что и соляная кислота, т. е. сначала выделяется HBr, а затем при $t° = 125°$ переходящая жидкость с определенным постоянным составом. (ок. 47% HBr; $HBr.5H_2O$).

Йодистый водород.

HJ.

Получение. Сродство іода къ водороду настолько слабо, что прямое соединеніе этихъ элементовъ происходитъ или при содѣйствіи губчатой платины или при сильномъ нагрѣваніи; но и при этомъ получается лишь частное соединеніе: только часть іода соединяется съ водородомъ и то очень небольшая. Косвеннымъ путемъ іодоводородъ получается, подобно HBr, разложеніемъ іодистаго фосфора водою:

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

для чего подвергаютъ слабому нагрѣванію смѣсь краснаго фосфора, іода и воды и выдѣляющійся HJ, вслѣдствіе его легкой растворимости въ водѣ и улавливаемости ртутью, собираютъ въ сухой сосудъ вытѣсненіемъ воздуха. Есть еще одинъ интересный способъ полученія прямо іодисто-водородной кислоты. Если развѣшать J въ водѣ и въ такую воду пропускать сѣрнистый водородъ H_2S, то происходитъ слѣдующая реакція между J и H_2S:

$H_2S + J_2 = 2HJ + S$.

Реакція эта идетъ такимъ образомъ только въ присутствіи воды, если-же эта послѣдняя отсутствуетъ, то реакція или не идетъ вовсе, или-же происходитъ даже обратная реакція, т. е. сѣра разлагаетъ образующійся іодоводородъ. Смыслъ этого обстоятельства будетъ для насъ ясенъ впослѣдствіи.

Внѣшнимъ образомъ реакція между J и H_2S обнаруживается во 1-хъ, тѣмъ, что водный растворъ іода бураго цвѣта обезцвѣчивается и во 2-хъ, тѣмъ, что растворъ мутнѣетъ отъ выдѣленія мелкораздробленной сѣры. Если накрѣемъ такую обезцвѣченную жидкость, то она опять побуреетъ, вслѣдствіе растворенія еще новаго количества іода, взятаго нами въ избыткѣ, и дѣйствуя вновь на нее сѣроводородомъ, опять получимъ нѣкоторое количество HJ и т. д.; при этомъ каждый разъ жидкость будетъ получаться все болѣе и болѣе густого цвѣта, вслѣдствіе того, что іодъ гораздо лучше растворяется въ HJ, чѣмъ въ водѣ.

Свойства. Іодоводородъ представляетъ собою безцвѣтный газъ, сильно дымящійся на воздухѣ, уд. в. 4,41 (воздухъ = 1). Въ во-

въ ней растворяется еще лучше, чѣмъ HCl и HBr (1 об. воды при 10° расть. 427 об. газа), образуя іодистоводородную кислоту, свойства кроѣ тождественны со свойствами кислотъ HCl и HBr: и она при перегонкѣ ея даетъ (127°) растворъ опредѣленнаго постояннаго состава (ок. 57% HJ; HJ. 5H₂O).

Іодоводородъ представляетъ собою соединеніе весьма непрочное. Какъ слабо связаны въ немъ водородъ съ іодомъ, можно видѣть изъ того, что при погруженіи раскаленной стеклянной палочки въ цилиндръ съ HJ, этотъ послѣдній разлагается, и это разложеніе видно во 1-хъ, потому, что появляется характерное фіолетовое окрашиваніе, свойственное парамъ іода, а во 2-хъ, потому, что на стѣнкахъ цилиндра осѣдаетъ іодъ въ видѣ бураго налета. Непрочность HJ видна и изъ того, что бевцвѣтный растворъ его въ водѣ съ теченіемъ времени буреетъ отъ выдѣляющагося іода.

Точно также разлагающимъ образомъ дѣйствуютъ на HJ и очень многія окисляющія вещества, причемъ H іодоводорода съ O взятаго вещества даетъ воду;

поэтому-то HJ действует во множестве случаев „восстановляющим" образом. С другой стороны HJ употребляется в химической практике и как сильное „обесцвечивающее" средство: его H присоединяется к телам, соединения крых с H другими способами получить нельзя.

Фтористый водород.

HF.

Получение. Фтористый водород получается обыкновенно из фтористого кальция CaF_2 (плавиковый шпат) действием на него серной кислоты при нагревании.

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Этого приготовления HF нельзя вести в стеклянных сосудах, так как стекло он разъедает, что обусловливается содержанием в стекле кремневела SiO_2 и образованием из этого последнего газообразного фтористого кремния SiF_4:

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

Добывание HF поэтому производится в платиновой или свинцовой посуде, обыкновенно в свинцовой реторте, снаб-

женной гильзой (Рис. №38) и соединяющейся с приемником из того-же металла.

Свойства. Фтороводород представляет собою бесцветный, дымящийся на воздухе газ, легко сжижающийся в бесцветную жидкость, уд. в. 0,98, кипящую при 19°. Он легко растворяется в воде и дает раствор, который при нагревании сначала выделяет HF, когда-же t° повысится до 120°, то перегоняется без изменения раствор, содержащий около 35% HF. ($HF.2H_2O$).

Для сохранения водного раствора HF, называемого „плавиковой кислотой", необходимо употреблять платиновые или свинцовые сосуды; но слабая кислота хорошо сохраняется и в гуттаперчевых сосудах, на которые она также не действует. Плавиковая кислота сильно разъедает кожу и весьма ядовита, так что работать с нею необходимо всегда под сильною тягою, чтобы не вдыхать ея паров.

В практике плавиковая кислота имеет довольно обширное употребление, именно, для гравирования на стекле, т. е. для нанесения на нем прозрачного или мато-

вако рисунка. Для этой цѣли поверхность стекла покрываютъ слоемъ воска, на который HF не дѣйствуетъ, какимъ-либо остріемъ наносятъ на стекло рисунокъ, а затѣмъ подвергаютъ стекло дѣйствію HF. Сѣрную кислоту должно при этомъ брать въ значительномъ избыткѣ, потому что иначе въ парахъ HF будетъ много воды и тогда черты получатся прозрачныя, тогда какъ при употребленіи избытка сѣрной кислоты получаются матовыя черты, оттого, что выдѣляющійся HF не содержитъ воды, могущей растворить образующіеся на стеклѣ фтористые металлы. Черты получаются, конечно въ тѣхъ мѣстахъ, съ которыхъ сняли воскъ. Послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго дѣйствія HF, воскъ сдираютъ накручиваніемъ или пользуясь тѣмъ обстоятельствомъ, что онъ хорошо растворяется въ скипидарѣ, и тогда получаютъ на стеклѣ матовый рисунокъ.

Кислородныя соединенія галогеновъ.

Всѣ элементы группы галогеновъ, за ис-

лоченіемъ фтора, способны давать съ кислородомъ соединенія. Между этими соединеніями замѣчается такая-же аналогія, какъ и между галоидоводородными соединеніями: окислы равличныхъ галоидовъ составлены по одному типу, получаются при почти тождественныхъ условіяхъ и обладаютъ сходными свойствами. Всѣ эти соединенія не могутъ быть получены непосредственнымъ соединеніемъ Cl съ кислородомъ; всѣ они вообще очень непрочны, легко равлагаются, отдавая свой O, и потому служатъ сильными окислителями. Изъ этихъ соединеній самыми прочными являются соединенія іода; соединенія брома уже менѣе прочны и, наконецъ, соединенія хлора - самыя непрочныя. Мы будемъ равсматривать только кислородныя соединенія хлора, какъ самыя характерныя изъ галоидоводородныхъ соединеній и чаще встрѣчающіяся въ лабораторной и технической практикѣ.

Кислородныя соединенія хлора.

Хлоръ даетъ съ кислородомъ пять окис-

лов, из которых три, а именно:

Cl_2O - окись хлора

Cl_2O_3 - хлористый ангидрид

Cl_2O_4 - хлорноватая окись

могут быть получены, другие-же два известны только в виде их гидратов:

$HClO_3$ - хлорноватая кислота

$HClO_4$ - хлорная кислота.

Два первые окисла хлора: Cl_2O и Cl_2O_3 способны, соединяясь с водой, давать кислоты:

$Cl_2O + H_2O = 2HClO$ - хлорноватистая

$Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2$ - хлористая.

Хлорноватая-же окись Cl_2O_4 не имеет соответствующего гидрата.

В практике из этих кислот применяются только две в виде их солей: хлорноватая и хлорноватистая.

Хлорноватая кислота.

$HClO_3$.

Хлорноватая кислота представляет собою самое важное в практическом отношении кислородное соединение хлора. Но это значение принадлежит не самой хлорноватой кислоте, а ея калийной соли - хлорноватокислому ка-

лію $KClO_3$, иначе называемою „Бертолетовой солью", которая имѣетъ на практикѣ самыя равнообразныя приложенія.

Бертолетова соль получается при пропусканіи хлора въ достаточно концентрированный горячій водный растворъ поваго кали при нагрѣваніи (a), причемъ продуктами реакціи являются хлорноватокислый калій, хлористый калій и вода:

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

Образующійся при этой реакціи $KClO_3$ отдѣляютъ отъ хлористаго калія KCl кристаллизаціей, края основана на неодинаковой растворимости въ водѣ этихъ двухъ солей. Такъ какъ KCl растворяется въ водѣ гораздо легче, чѣмъ $KClO_3$, то при испареніи жидкости, содержащей въ растворѣ смѣсь KCl съ $KClO_3$, сначала будетъ выдѣляться чистый $KClO_3$, а потомъ уже смѣсь KCl съ $KClO_3$. Первыя порціи выдѣлившійся соли собираютъ отдѣльно

(a) Нагрѣваніе при этомъ необходимо, ибо на холодѣ реакція идетъ иначе, а именно: получается соль кислоты хлорноватистой.

и такимъ образомъ получаютъ нѣкоторое количество чистой бертолетовой соли; операцію затѣмъ порціи перекристаллизовываютъ вновь, поступая, какъ и съ предъидущими, и получаютъ еще нѣкоторое количество чистой $KClO_3$ и т. д. Повторяя подобную операцію нѣсколько разъ, можно извлечь всю $KClO_3$, образовавшуюся при реакціи.

Сказанное составляетъ основной принципъ кристаллизаціи. Мы остановимся нѣсколько подробнѣе на разсмотрѣніи этого важнаго процесса.

Основаніемъ его, какъ мы уже сказали, служитъ то обстоятельство, что отдѣляемыя одна отъ другой кристаллизаціей соли различаются своими коэффиціентами растворимости, и если случается, что двѣ соли показываютъ одинаковый и тотъ же коэффиціентъ растворимости, то за-то никогда не приходится наблюдать, чтобы коэффиціенты растворимости у этихъ солей оставались одинаковыми при измѣненіи температуры.

Пользуясь знаніемъ коэффиціентовъ растворимостей, мы можемъ легко вычислить, какая изъ двухъ солей, находящих-

ея въ растворѣ, выкристаллизуется первой и въ какомъ количествѣ. Такъ, въ данномъ случаѣ мы имѣемъ въ растворѣ KCl и $KClO_3$, причемъ растворимость этихъ солей слѣдующая:

100 г. воды при об t° раств. 6 г. $KClO_3$
" " " " " " 35 г. KCl.

Посмотримъ, какая изъ солей начнетъ выкристаллизовываться изъ раствора при испареніи его раньше и въ какомъ количествѣ. Для этого вычислимъ вѣсовое отношеніе входящихъ въ растворъ солей.

$$KCl = 39 + 35,5 = 74,5$$
$$5\,KCl = 74,5 \cdot 5 = 372,5$$
$$KClO_3 = 39 + 35,5 + 48 = 122,5.$$

Видимъ, что оно равно приблизительно 3:1, т. е. на каждыя 3 в. г. KCl приходится 1 в. г. $KClO_3$. Отсюда заключаемъ, что когда при испареніи раствора этотъ послѣдній достигнетъ такой концентраціи, что одна изъ солей должна будетъ выдѣлиться, ибо для нея не будетъ хватать воды, то первою начнетъ выдѣляться $KClO_3$; при этомъ чистою, т. е. безъ примѣси KCl, она будетъ выдѣляться до тѣхъ поръ, пока не выпадетъ приблизительно $\frac{1}{2}$ ея количества, и это случится

изъ того, что на 1г. $KClO_3$ приходится 3в.г. KCl, растворимость-же KCl почти въ 6 разъ больше растворимости $KClO_3$.[*]
- Дальнѣйшее разъясненіе солей можно произвести, пользуясь неодинаковою растворимостью солей при равныхъ температурахъ.
Опытъ показываетъ, что

100г. воды при 100° раст. ок. 60г. $KClO_3$
100 -"- -"- -"- -"- -"- - 60г. KCl,

т.е. растворимость $KClO_3$ и KCl при 100° приблизительно одинаковая. Слѣд., если получивъ первую порцію чистой $KClO_3$, будемъ далѣе продолжать испареніе уже при 100°, то сначала будетъ выдѣляться KCl, такъ какъ въ растворѣ онъ

---

[*] Сдѣланное нами разсужденіе справедливо въ томъ лишь предположеніи, что степень растворимости соли не измѣняется отъ присутствія въ растворѣ другой соли, т.е. что растворимость соли не измѣняется будетъ-ли происходить раствореніе въ чистой водѣ или въ растворѣ какой-либо другой соли.
Въ дѣйствительности во второмъ случаѣ растворимость меньше, но это измѣненіе такъ мало, что приведенное нами выше разсужденіе можно считать вѣрнымъ.

находится въ гораздо большемъ количествѣ, чѣмъ $KClO_3$, а именно: количество KCl въ 6 разъ больше количества $KClO_3$. Поэтому при испареніи раствора сначала выпадетъ 5/6 количества KCl, а затѣмъ уже станетъ выдѣляться смѣсь KCl съ $KClO_3$. Если охладить растворъ въ то время, когда выпадетъ 5/6 количества KCl, т. е. когда количества находящихся въ растворѣ KCl и $KClO_3$ сравняются, то часть $KClO_3$ выпадетъ, вслѣдствіе того, что ея растворимость при 0° менѣе растворимости KCl. Продолжая далѣе подобныя операціи, т. е. выкристаллизовывая растворъ въ горячей и холодной водѣ, можно совершенно раздѣлить находящіяся въ растворѣ KCl и $KClO_3$.

– Бертолетова соль представляетъ собою бѣлое вещество, хорошо кристаллизующееся въ большихъ пластинкатыхъ кристаллахъ. Изъ нея можно получить свободную хлорноватую кислоту, но для этого нельзя применить обычный въ подобныхъ случаяхъ методъ, т. е. дѣйствіе при нагрѣваніи болѣе энергичной кислотой, напр., сѣрной, ибо выдѣлила-бы хлорноватую

кислоту изъ ея солей, сама ставъ на ея мѣсто. Методъ этого нельзя применить здѣсь потому, что хлорноватая кислота очень непрочна и разлагается уже при +40°, почему перегонка ея невозможна.

Для полученія хлорноватой кислоты употребляютъ другой пріемъ, обычный также въ химической практикѣ при приготовленіи непрочныхъ кислотъ, а именно: на растворъ соли въ водѣ дѣйствуютъ такой кислотой, кот. дала-бы съ металломъ соли нерастворимое соединеніе; при этомъ получается осадокъ, содержащій металлъ, кот. мы желаемъ удалить, въ соединеніи съ кислотой, а въ растворѣ остается получаемая кислота, кот. и отдѣляютъ фильтрованіемъ. Такою кислотою является винная или кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6, дающая виннокаменнокислый или кремнефтористый калій K_2SiF_6, въ водѣ трудно растворимый.

$$2KClO_3 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HClO_3.$$

Но такъ какъ K_2SiF_6 представляетъ собою нерастворимый студенистый осадокъ, препятствующій опредѣленію

того момента, когда осадка уже более
отъ приливанія H_2SiF_6 не образуется,
и когда, слѣд., реакція уже кончилась,
то полученіе $HClO_3$ ведутъ обыкновенно
слѣдующимъ образомъ. Приливаютъ
избытокъ H_2SiF_6 для того, чтобы быть
увѣреннымъ, что весь калій перешелъ въ
нерастворимое соединеніе. Тогда будемъ
имѣть весь калій бертолетовой соли
въ осадкѣ K_2SiF_6, а въ растворѣ - $HClO_3$
и оставшуюся непотраченной H_2SiF_6.
Отфильтровавъ жидкость отъ студенистаго осадка, мы получимъ, слѣд.,
въ растворѣ только $HClO_3$ и H_2SiF_6,
подѣйствовавъ-же на этотъ растворъ
гидратомъ окиси барія $Ba(HO)_2$, дающимъ съ H_2SiF_6 нерастворимое соединеніе, а съ $HClO_3$ - растворимое, легко
уже сначала выдѣлить фильтраціей
хлорноватобаритовую соль $Ba(ClO_3)_2$,
а изъ этой послѣдней свободную хлорноватую кислоту дѣйствіемъ на нее
сѣрной кислоты, пользуясь здѣсь тѣмъ
обстоятельствомъ, что сѣрнокислый
барій $BaSO_4$ является въ видѣ плотнаго,
легковидимаго осадка, дающаго возможность легко уловить моментъ конца
реакціи.

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

Отфильтровав $BaSO_4$, получили раствор хлорноватой кислоты, который затем выпаривают под колоколом воздушного насоса, чтобы получить безводную хлорноватую кислоту.

Свойства. Обезвоженная хлорноватая кислота представляет собою желтоватую маслянистую густую жидкость с едким запахом. Она весьма непрочна и уже при +40° распадается на хлор, кислород и хлорную кислоту $HClO_4$.(x) Разлагается она также и при соприкосновении со всевозможными органическими телами, а также с соляной кислотой, причем в полученных случаях продуктами разложения являются вода, хлор и хлорноватая окись:

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

Такою-же малою прочностью отличаются и соли хлорноватой кислоты, на чем в большинстве случаев и основано их употребление в технике, как окислителей. Так, бертолетова, весьма богатая кислородом, легко

(x) $4HClO_3 = 2HClO_4 + Cl_2 + 3O + H_2O.$

выдѣляющимся, примѣняется, какъ сильно окисляющее средство. Смѣсь ея съ сѣрою, углемъ сильно взрываетъ отъ удара или накрѣванія, почему она и употребляется для приготовленія различныхъ взрывчатыхъ и воспламеняющихся смѣсей въ пиротехникѣ.(x)

Хлорная кислота.

$HClO_4$.

Хлорная кислота есть самое постоянное изъ всѣхъ соединеній хлора съ О. Въ видѣ каліевой соли она получается при накрѣваніи бертолетовой соли, при этомъ разлагается, выдѣляя 1/3 своего кислорода и образуя хлористый калій и хлорнокаліевую соль.

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

При этомъ замѣчается слѣдующее:

(x) На этомъ-же основаніи бертолетову соль пробовали примѣнять для приготовленія пороха; но пробы эти оказались неудачными въ виду того, что полученный порохъ дѣйствовалъ очень быстро, разрывая постоянно орудія и сильно окисляя сверхъ того ихъ металлъ.

чтобы осторожное ведется накаливание, т.е. чтобы менее поднимается t° выше точки плавления $KClO_3$, тем менее выделяется кислорода и тем более получается $KClO_4$. Так что при идеальном накаливании можно ожидать полного превращения $KClO_3$ в $KClO_4$:

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

Таким образом и получают $KClO_4$, т.е. бертолетову соль накаливают, стараясь поддерживать t° на точке плавления $KClO_3$. Накаливание прекращают, когда расплавленная масса закристаллизуется, что соответствует тому моменту, когда большая часть $KClO_3$ превратилась уже в $KClO_4$ и KCl и причина тому лежит в том обстоятельстве, что $KClO_4$ плавится труднее $KClO_3$, а потому и появляется в сплавленной соли в виде твердых крупинок. Полученную $KClO_4$ отделяют затем от KCl кристаллизацией, т.к. в холодной воде она растворима еще труднее $KClO_3$. При накаливании же ея с серной кислотой и получается хлорная кислота, кроме отделяют перегонкой, возможной для этой кислоты в виду ея прочности.

Свойства. Безводная хлорная кислота представляет собою желтоватую подвижную жидкость, дымящуюся на воздухе. Она представляет собою сильный окислитель и в соприкосновении с бумагой, углем и другими органическими веществами сильно взрывает. Замечательно то, что соли хлорной кислоты, хотя содержат больше O, чем соли хлорноватой кислоты, однако равлагаются труднее их и даже брошенные на раскаленный уголь дают вспышку гораздо слабейшую.

Применения в технике $HClO_4$ почти никакого не имеет, почему мы и не будем останавливаться на ней дольше.

Хлорноватистая кислота.

$HClO$.

Соли хлорноватистой кислоты получаются, подобно солям хлорноватой кислоты, при пропускании хлора через растворы оснований, но только на холоду.

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

Свободная же $HClO$ настолько непрочна, что получить ее крайне трудно. В водном растворе она существует,

но выдѣляясь изъ солей, тотчасъ-же разлагается даже при об. t° на воду, хлоръ и кислородъ.

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

Отсюда вытекаетъ бѣлящая способность хлорноватистой кислоты, а также становится понятнымъ то обстоятельство, что бѣлящая способность хлорноватистой кислоты должна быть сильнѣе этой способности и хлора, и озона и перекиси водорода. Съ другой стороны, такъ какъ при разложеніи $HClO$ и Cl_2, и O являются въ видѣ атомовъ и обладаютъ, слѣд., въ этомъ случаѣ полными средствомъ, то они дѣйствуютъ гораздо энергичнѣе.(*)

Непрочность солей хлорноватистой

(*) Это болѣе энергичное дѣйствіе въ моментъ выдѣленія наблюдается для очень многихъ элементовъ. Такъ, N хотя и не дѣйствуетъ на многія тѣла прямо, но въ состояніи выдѣленія (status nascendi) взаимодѣйствіе часто происходитъ; напр., есть цѣлый рядъ веществъ, содержащихъ въ своемъ составѣ углеродъ и кислородъ, которыя способны присоединять къ себѣ N лишь въ моментъ его выдѣленія, напр., N, выдѣляющійся изъ воды при дѣйствіи на нее металлическаго Na.

кислоты и обусловливают собою применение этих последних в технике для бепления. Для этой цели употребляется главным образом, как более дешевая, известковая соль хлорноватистой кислоты, встречающаяся в продаже под именем „хлорной" или „бельной извести". Приготовление этой соли ведется тем же путем, как и приготовление калийной соли, но только для этого берется гашеная известь, представляющая собою гидрат окиси кальция $Ca(HO)_2$, в воде почти нерастворимую:

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

Результатом реакции является образование солей: хлорноватистокальциевой $Ca(ClO)_2$ и хлористого кальция $CaCl_2$, которые и будут находиться в смеси с избытком извести $Ca(HO)_2$. Такую смесь и употребляют в практике для бепления, называя ее „бельевою известью". Так как известь, хлористый кальций и хлорноватистоизвестковая соль одинаково растворимы в воде, то при действии на такую смесь воды, эта последняя извлекает сперва $CaCl_2$, наиболее растворимый, потом $Ca(ClO)_2$ и оставляет под конец одну водную известь. Сам действ-

вовать массой воды, то останется одна известь, а в раствор перейдет смесь $CaCl_2$ и $Ca(ClO)_2$. Этою последнею смесью и обрабатывают ткани, причем для выделения $HClO$, собственно и обусловливающей белящее, ткань предварительно смачивают соляной кислотой.

Белильную известь употребляют также для различных других видов окисления, напр., для уничтожения миазмов, при различных заразительных болезнях - чуме, холере и т. п.

Из других солей хлорноватистой кислоты, находящих себе применение в практике, необходимо упомянуть о натровой ея соли $NaClO$, получающейся в растворе при действии хлора на углекислый натрий или соду. Раствор этот известен под названием „жавелевой воды" и находит себе применение при мытье белья.

Окись хлора.

Cl_2O.

Окись хлора представляет собою ангидрид хлорноватистой кислоты и потому мог-бы быть получен, если-бы

возможно было отнять у хлорноватистой кислоты воду:

$$2HClO - H_2O = Cl_2O.$$

На такую реакцію провести нельзя и для полученія окиси хлора прибѣгаютъ къ слѣдующему способу: струю сухого хлора пропускаютъ черезъ охлаждаемую трубку съ сухой окисью ртути. Ртуть при этомъ, имѣя большое сродство къ хлору, соединяется съ нимъ, а освѣобожденный кислородъ присоединяется къ другой частицѣ хлора.

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

Свойства. Окись хлора представляетъ собою газъ тёмно-жёлтаго цвѣта съ рѣзкимъ запахомъ, легко (+5°) сгущающійся въ красно-бурую жидкость и обильно растворяющійся въ водѣ съ образованіемъ хлорноватистой кислоты. Окись хлора - тѣло весьма непрочное и легко разлагается съ сильнымъ взрывомъ даже при об. t° отъ различныхъ причинъ: сотрясенія, соприкосновенія съ органическими веществами и т. п.

Хлористый ангидридъ.

$$Cl_2O_3.$$

Хлористый ангидридъ образуется

при действіи разведенной азотной кислоты HNO_3 на бертолетову соль въ присутствіи вещества, жадно соединяющагося съ кислородомъ, напр., мышьяковистаго ангидрида As_2O_3. Реакцію, происходящую при этомъ, можно представить себѣ такъ: азотная кислота, дѣйствуя на $KClO_3$, выдѣляетъ хлорноватую кислоту; эта-же послѣдняя отдаетъ часть своего О мышьяковистому ангидриду, переходя при этомъ сама въ хлористый ангидридъ.

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

Свойства: Хлористый ангидридъ—газъ желтаго цвѣта, легко сгущающійся въ жидкость и обладающій сильными взрывчатыми свойствами: взрывъ отъ него гораздо сильнѣе взрыва отъ окиси хлора, что указываетъ на его меньшую прочность.

Хлорноватая окись.

Cl_2O_4.

Хлорноватая окись или двуокись хлора получается изъ солей хлорноватой кислоты, напр., изъ $KClO_3$, при дѣйствіи на нихъ крѣпкой сѣрной кислоты.

$3KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + KClO_4 + Cl_2O_4 + H_2O.$

При этомъ такъ какъ хлорноватая окись весьма легко разлагается со взрывомъ, то требуется соблюденіе большой осторожности; для этого чистую $KClO_3$ прибавляютъ малыми порціями къ охлаждаемой сѣрной кислотѣ и полученную смѣсь спустя нѣкоторое время слабо нагрѣваютъ, погружая въ теплую воду.

Свойства. Хлорноватая окись представляетъ собою газъ темножелтаго цвѣта, легко сгущающійся въ жидкость (+10°), весьма непрочный, взрывающій не только при нагрѣваніи, но иногда даже при непосредственномъ дѣйствіи солнечныхъ лучей; онъ представляетъ собою весьма сильный окислитель.

Группа кислорода.

Къ этой группѣ относятся четыре элемента:

кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ.

$O = 16$ $S = 32$ $Se = 79$ $Te = 125.$

Всѣ эти элементы, какъ и элементы группы галлоидовъ, весьма сходны

между собою [x] и свойства их также находятся в зависимости от величины атомного веса, а именно: с увеличением атомного веса уменьшается химическая энергія элемента; так, кислород представляет собою самый энергичный элемент этой группы, теллур - наименее энергичный, сера-же и селен занимают места средния.

Группа эта характеризуется тем, что 1 атом каждого из входящих в нее элементов соединяется с 2 атомами H, образуя соединения: H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, кроме всех, за исключением воды, суть газы с особым характерным, неприятным запахом.

Сера.

$S = 32$.

Сера принадлежит к числу элементов, значительно распространенных в природе, и является, как свободною,

---

[x] Сходство это в особенности велико для первых двух элементов - кислорода и серы; так, всякому кислородному соединению всегда соответствует известное

такъ и въ видѣ равнообразныхъ соединеній съ другими тѣлами. Главнымъ образомъ она встрѣчается въ природѣ въ видѣ равнообразныхъ соединеній съ металлами (сѣрнистые металлы, носящіе названіе „колчедановъ") или-же въ видѣ солей сѣрной кислоты, преимущественно гипса $CaSO_4$. Нѣкоторыя изъ этихъ солей находятся въ природѣ въ большихъ количествахъ, образуя цѣлыя залежи; таковы, напр., пласты гипса $CaSO_4$, сѣрнонатровой соли и др., являющихся въ отложеніяхъ морского характера. Наконецъ, въ природѣ встрѣчается и самородная сѣра, т. е. свободная, не въ видѣ соединеній съ другими элементами. Такою она встрѣчается чаще всего вблизи нынѣ дѣйствующихъ или потухшихъ вулкановъ, и въ Европѣ важнѣйшимъ мѣсторожденіемъ ея служитъ Сицилія. Въ Россіи извѣстны также богатыя мѣсторожденія сѣры, напр., на Кавказѣ (Дагестанъ), въ Средне-азіатскихъ владѣніяхъ; но эти мѣсто-

---

соединенія сѣры: Na_2S-Na_2O, CS_2-CO_2, $KHS-KHO$ и т. п. Такія соединенія, заключающія вмѣсто кислорода сѣру, называются „тіо-соединеніями".

рождения лежать въ столь мало еще культурныхъ мѣстностяхъ, что они являются пока еще почти недоступными для разработки.

Полученіе. Встрѣчающаяся въ природѣ самородная сѣра обыкновенно сопровождается тѣми пористыми породами, крыя находятся вблизи вулкановъ, и крыя сѣра, какъ вещество легкоплавящееся, пропитываетъ. Для отдѣленія сѣры отъ этихъ породъ пользуются способностью ея легко плавиться при нагрѣваніи и затѣмъ превращаться въ пары. Кучи самородной сѣры плотно закрываютъ дерномъ и землей, оставляя одно или нѣсколько отверстій, и потомъ зажигаютъ сѣру снизу. Часть сѣры при этомъ сгораетъ, расплавляя развивающимся при ея горѣніи теплотой всю остальную сѣру, края и стекаетъ въ предназначенное для этого углубленіе въ почвѣ. Полученная такимъ способомъ сѣра, называемая „комовой", нечиста, содержитъ различныя примѣси, для удаленія отъ крыхъ ее переплавляютъ въ чугунныхъ ретортахъ, приливаемыхъ крыхъ служатъ деревянныя колбы съ каменнымъ дномъ. При этомъ первая порція паровъ сѣры, соприкасающихъ

в холодную камеру, кристаллая прямо из парообразного состояния в твердое и оседает на стенках камеры в виде мелкого порошка, называемого „серным цветом", и только тогда, когда приемник достаточно нагреется, сера начинает получаться в виде жидкости, капая и собираясь на дно камеры. Эту расплавленную серу отливают в формы, и такая, отлитая в палочки сера, носит в продаже название „черенковой".

Свойства. Чистая сера представляет собою твердое, хрупкое тело желтого цвета, который блекнет с понижением t° и почти совершенно исчезает при (-50°). Она нерастворима в воде, немного растворяется в спирте, лучше в скипидаре и уксусной кислоте, но самым лучшим растворителем ея является сернистый углерод (соединение серы с углеродом (CS_2) - летучая, прозрачная жидкость.

— Как и кислород, сера принадлежит к числу элементов, являющихся в нескольких аллотропических модификациях, которых для нея известно три.

1. Октаэдрическая или ромбическая

серы. – Сам раствор серы в сероуглероде будем подвергать медленному испарению, то из такого раствора выкристаллизуются хорошо образованные прозрачные кристаллы серы, представляющие собою ромбические октаэдры. Уд. вес такой кристаллической серы = 2,05. Отлитая сера, отлитая в формы и охлажденная, после более или менее продолжительного периода времени, имеет уд. в = 2,07, весьма близкий к 2,05, и это указывает нам на тождество обыкновенной черенковой серы с серою, кристаллизующейся в ромбических октаэдрах.

2. Призматическая сера. – Ромбическое видоизменение серы плавится при 114°, образуя подвижную светло-желтую жидкость. Сам такую расплавленную серу, будем постепенно охлаждать так, чтобы сверху образовалась кора застывшей серы, а внутри еще осталась жидкая расплавленная сера, то при этом затвердевающая сера является уже в другой кристаллической форме. Это легко видеть, пробив в коре застывающей серы отверстие и вылив через него оставшуюся расплавленную серу. Тогда

на стенках сосуда залегают иголь-
чатые кристаллы серы, представля-
ющия собою прозрачныя бурова-таго
цвета косыя призмы моноклинодри-
ческой системы.[1]
Это видоизменение серы плавится нес-
колько меньшей гр. вес., чем окта-эдри-
ческая сера, а именно: 1,93, плавящая
при нѣсколько высшей t° (ок. 120°) и хоро-
шо растворяется въ сероуглеродѣ. Но
оно весьма непостоянно: очень скоро на
поверхности кристалловъ появляются
желтоватыя пятна, быстро распростра-
няющияся по всей поверхности кристалла,
гр. вес. увеличивается, и скоро вся сера
переходитъ въ серу октаэдрическую.
При этомъ изменении это не ограни-
чивается тѣмъ, что вся бурова-тая мас-
са призматической серы желтѣетъ
и увеличиваетъ свой гр. вес., но, какъ ока-
зывается, косыя призмы, въ кото-ыхъ она
кристаллизуется, распадаются при
этомъ на мельчайшіе кристаллы ок-
таэдрической серы, сохраняя однакожъ

---

[1] Моноклинодрическая система характери-
зуется 3-мя неравными осями, изъ которыхъ одна
перпендикулярна къ остальнымъ двумъ, а
эти послѣднія пересѣкаются между собою
подъ косымъ угломъ.

видоизмѣненную форму призмы. Переходъ этотъ сопровождается довольно значительнымъ выдѣленіемъ тепла,(*) что легко видѣть изъ слѣдующаго опыта. Если приготовить призматическіе кристаллы серы въ достаточно большомъ количествѣ, опустить въ ихъ массу термометръ и заставить вывать этотъ переходъ, для чего достаточно прилить немного растворa октаэдрической серы въ CS_2, то при такомъ условіи переходъ этотъ совершается сразу во всей массѣ серы, и термометръ показываетъ повышеніе температуры.

3. Аморфная сера. – Это видоизмѣненіе серы получается при слѣдующихъ обстоятельствахъ. Если, расплавивши обыкновенную серу, будемъ продолжать нагрѣваніе дальше, то замѣтимъ, что, по мѣрѣ повышенія $t°$, желтый цвѣтъ расплавленной серы становится все темнѣе и темнѣе, а она сама все болѣе густой и менѣе подвижной, и наконецъ, при $230°$ обращается темная масса серы настолько густая, что сосудъ, въ коемъ она заключена, можетъ быть опрокинутъ и она не выльется.

(*) Температура можетъ повыситься на 12°.

Если нагревание продолжать выше 230°, то сера вновь становится жидкою, хотя и не приобретает первоначального цвета, и, наконец, при 440° она закипает. Если такую нагретую до 400° серу вылить тонкой струей в холодную воду, то получается бурая, вязкая, эластическая масса, легко вытягивающаяся в нити. Это и есть третье видоизменение серы, так наз. „аморфная" или „эластическая" сера. - Но и это видоизменение серы также непостоянно. Спустя некоторый промежуток времени, она твердеет, становится хрупкою и переходит от выделения тепла в обыкновенное желтое видоизменение серы. (x)

Аморфное видоизменение серы характеризуется между прочим тем, что некоторая часть его растворима в сероуглероде, и если облить его этою жидкостью, то в раствор переходит сера, имеющая ромбическую форму,

---

(x) Этот переход совершается очень быстро, если нагреть аморфную серу до 95°, причем выделяется столь значительное количество тепла, что t° поднимается до 112° и часть серы даже расплавляется.

Замечательно, что серный цветок также большею частью нерастворим в CS_2; это указывает нам на то обстоятельство, что он представляет собою смесь двух видоизменений - одного из кристаллических и аморфного. — Из всех этих видоизменений серы самым прочным является октаэдрическое: в этом видоизменении сера может сохраняться при об. t° неопределенно долгое время и, как мы видели выше, в него переходят другия видоизменения серы.

Все эти видоизменения кроме своей внешней формы отличаются, как мы уже видели еще тем, что октаэдрическая сера гораздо тяжелее двух прочих и что двуклинические модификации растворимы в CS_2, а аморфная растворима только отчасти.

Равница в уд. весах и затем выделение тепла при переходе серы из одной модификации в другую, указывает нам на то, что частица серы во всех этих ея видоизменениях равнична, что здесь также, как и для льда, существование равничных видоизменений должно объяснить равнич-

ной группировкой большаго или меньшаго числа атомовъ въ частицѣ. На это указываетъ между прочимъ и равныя плотностей паровъ серы при равныхъ tt°.

Плотность паровъ серы при t° около 500° оказывается = 96 (H = 1). Частичный вѣсъ ея по формулѣ Жерара = 96. 2 = 192 и, слѣд., частица серы при такой t° содержитъ 192 : 32 = 6 атомовъ, имѣетъ, слѣд., составъ S_6. Далѣе, опытъ показываетъ, что при повышеніи t°, начиная съ 700°, плотность паровъ серы быстро уменьшается и при 834° достигаетъ нѣкотораго minimum'a, а именно = 32. Частичный вѣсъ ея тогда = 64, а, слѣд., при этой t° въ частицѣ серы содержатся 2 атома, и слѣд., частичная формула ея = S_2. Такъ. обр., при превращеніи серы въ паробразное состояніе сначала получаются молекулы, состоящія изъ 6 атомовъ, кои при 700° начинаютъ диссоціировать, разлагаясь на нормальныя 2-хъ-атомныя молекулы, причемъ при 834° разложеніе - полное. Наоборотъ, при охлажденіи паровъ серы отъ 834°, частица ея начинаетъ вновь уплотняться, проходя черезъ тѣ-же стадіи.

Имѣя на глазахъ этотъ фактъ, мы вправѣ будемъ заключить, что такое равнѣніе въ строеніи молекулы сѣры можетъ имѣть мѣсто и въ твердомъ ея состояніи, т. е. и тогда могутъ существовать при равныхъ условіяхъ молекулы съ равными содержаніемъ атомовъ, можетъ быть еще болѣе сложными, чѣмъ когда сѣра находится въ парообразномъ состояніи. Это предположеніе подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что при переходѣ одного видоизмѣненія сѣры въ другое замѣчается выдѣленіе тепла - признакъ, указывающій на существованіе химическаго соединенія. Но такъ какъ въ данномъ случаѣ мы имѣемъ лишь одну сѣру и, слѣд., кромѣ, какъ съ сѣрой-же она ни съ чѣмъ соединиться не можетъ, то мы должны заключить, что въ данномъ случаѣ происходитъ соединеніе молекулъ сѣры между собою.

По своему химическому характеру сѣра представляетъ тѣло весьма энергичное, сходное съ O и Cl. Подобно имъ, она соединяется почти со всѣми элементами съ отдѣленіемъ тепла и свѣта, образуя сѣрнистыя соединенія, весьма сходныя, какъ мы уже говорили выше, съ аналогичными кислородными соединеніями. Такъ,

Большинство металлов прямо соединяются с серою, а тонкія проволоки многих металлов даже горят в ея парах. Бруски нагрета в воздухе до 250°, сера воспламеняется и горит блѣдно-синеватым пламенем, соединяясь с О воздуха и образуя газообразное соединеніе SO_2 - сернистый ангидрид.

Селен.

$Se = 79$.

В природѣ селен встрѣчается довольно рѣдко и притом в весьма малых количествах. Соединенія его с нѣкоторыми металлами сопровождают иногда сернистые металлы; так напр., желѣзный колчедан FeS_2 почти всегда содержит незначительную примѣсь селенистаго желѣза $FeSe_2$. Это послѣднее обстоятельство и служит источником для полученія свободнаго селена, а именно: при переработкѣ желѣзнаго колчедана на сѣрную кислоту получается, как побочный продукт, и свободный селен.

Для полученія сѣрной кислоты колчедан обжигают и получающіеся при этом

газы - сернистый ангидрид SO_2 и селенистый ангидрид SeO_2 - отводят в свинцовые камеры, где они и реагируют с находящимися там окислами азота и водяным паром. Эти два газа не действуют, пока они сухие, друг на друга, но лишь только они попадают в свинцовые камеры, содержащия значительное количество водяных паров, как тотчас же между ними начинается реакция, причем сернистый ангидрид расщепляет селенистый ангидрид, превращаясь сам в серную кислоту, селен-же получается свободным.

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

Получающийся при этом свободный Se осаждается на стенках камер в виде красно-бурого порошка.

Свойства. По своим свойствам селен представляет полнейшее сходство с серой. Так напр., также, как и она, он известен в двух видоизменениях: аморфном, нерастворимом в CS_2, и кристаллическом, растворимом: быстро охлажденный он получается аморфным, при медленном охлаждении - кристаллическим; при этом из аморфного состояния селен также постепенно переходит в кристаллическое, и такой

переходъ также сопровождается выдѣленіемъ тепла, какъ и для серы. Въ аморфномъ видѣ свѣжеприготовленный селенъ представляетъ бурую, слабо просвѣчивающую массу, а въ кристаллическомъ - онъ имѣетъ видъ темно-сѣраго металла съ слабымъ блескомъ.

По химическому характеру селенъ также представляетъ собою полный аналогъ серы. Онъ соединяется съ тѣми-же тѣлами, какъ и эта послѣдняя, но уже съ меньшей энергіей, образуя соединенія, сходныя по составу и свойствамъ съ соотвѣтствующими соединеніями серы. Такъ, на воздухѣ онъ горитъ синеватымъ пламенемъ, нѣсколько труднѣе серы, образуя селенистый ангидридъ SeO_2.(x)

Теллуръ.

$Te = 125$.

Теллуръ представляетъ собою элементъ еще болѣе рѣдкій, чѣмъ селенъ. Въ природѣ онъ встрѣчается или въ самородномъ состояніи или-же въ соединеніи, главнымъ

(x) Плотность паровъ Se съ повышеніемъ t° также, какъ и для S, постепенно уменьшается. При 1400° она = 79 (H=1); слѣд., частица Se при этой t° состоитъ изъ 2 атомовъ: Se_2.

образомъ, съ золотомъ, серебромъ и свинцомъ. Въ свободномъ состояніи по внѣшности онъ имѣетъ видъ металлическій видъ - стальнаго цвѣта, съ блескомъ, но очень хрупокъ и дурно проводитъ теплоту и электричество; въ этомъ отношеніи, какъ и въ нѣкоторыхъ другихъ, онъ представляетъ переходъ отъ металловъ къ металлоидамъ. Теллуръ - наименѣе энергичный элементъ группы кислорода. При накаливаніи на воздухѣ онъ горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя теллуристый ангидридъ TeO_2.[1]

Соединенія элементовъ группы кислорода съ водородомъ.

Всѣ элементы группы кислорода способны давать съ водородомъ соединенія, аналогичныя соединеніямъ съ H перваго элемента этой группы - кислорода. Такъ, при пропусканіи H черезъ расплавленную серу, образуется сернистый водородъ - газообразное тѣло, сходное съ кислороднымъ соединеніемъ - водой. Сера съ H образуетъ и другое соединеніе - непостоянное, легко разлагающееся, - многосернистый водородъ, состава

---

[1] Плотность пара Te около 1400° = 125, такъ что частица его состоитъ изъ 2 атомовъ: Te_2.

которого предположительно выражают формулой H_2S_2, сопоставляя его с перекисью водорода H_2O_2.

Сернистый водород.

H_2S.

Сернистый водород, наз. также сероводородом, встречается в природе в вулканических газах и в виде раствора во многих минеральных водах („серных"). Он образуется также при гнении органических веществ, содержащих в своем составе серу, напр., белковых веществ, чем и объясняется сходство его запаха с запахом тухлых яиц.

Как мы уже говорили выше, сероводород может быть получен прямым соединением серы с водородом, для чего пропускают или струю H через расплавленную серу, или-же смесь серных паров с H через накаленныя пористыя тела. Но при этом получаются незначительныя количества H_2S и кроме того сама операция представляет некоторыя неудобства; поэтому обыкновенно H_2S готовят другим путем, а именно: двойным

разложением кислотами сернистых металлов. Сернистые же металлы получаются очень легко, а некоторые из них даже встречаются в природе, напр., железный колчедан, представляющий собою двусернистое железо FeS_2. Впрочем, FeS_2 не годится для получения H_2S, т. к. с кислотами прямо не реагирует, и потому обыкновенно употребляют низшую степень соединения Fe с S, односернистое железо FeS, получаемое искусственно сплавлением смеси Fe и S в определенной пропорции, и представляющее собой черное тело, нерастворимое в воде. Если на FeS действовать серной кислотой, то Fe заменяет H в кислоте и дает сернокислую соль $FeSO_4$, а H в свою очередь становится на место Fe, соединяется с S и образует H_2S.

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

Получающийся по этой реакции H_2S всегда содержит примесь H, и присутствие этого последнего объясняется тем обстоятельством, что невозможно идеально отвесить Fe и S как раз в такой пропорции, какая необходима для получения FeS. Но так как, если окажется избыток S, то образуется FeS_2,

не реагирующее с кислотами, то предпочитают обыкновенно пароком брать избыток Fe, а этот-то последний, реагируя с кислотой, и дает H:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Для тех целей, когда употребляют обыкновенно H_2S, напр., при качественном анализе, эта примесь H не имеет значения. Если же является необходимость иметь чистый H_2S, то употребляют минерал, сурьмяный блеск, представляющий собою сернистую сурьму Sb_2S_3 - кристаллическое тело, весьма постоянного состава. На Sb_2S_3 действуют крепкой, дымящейся соляной кислотой:

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

и выделяющийся H_2S промывают в воде, чтобы освободить его от паров соляной кислоты.

Операцию приготовления H_2S можно вести в снаряде Кипа (Рис. №10), но этот последний, в виду очень большого применения H_2S в лабораторной практике, имеет то неудобство, что его часто приходится опорожнивать. Гораздо удобнее прибор, изображенный на рис. №39. Он состоит из двух склянок A и B, соединяющихся

каучуковой трубкой съ зажимнымъ краномъ. Въ одну склянку, снабженную газоотводной трубкой съ краномъ, помѣщаютъ FeS, въ другую наливаютъ кислоты. Если открыть выпускной кранъ и сообщить между собою сосуды A и B, то кислота притечетъ къ FeS, и H_2S будетъ выдѣляться; если его закрыть, то H_2S вытѣснитъ кислоту изъ сосуда B, и выдѣленіе H_2S прекратится. Удобство этого снаряда состоитъ въ томъ, что во 1-хъ, склянки могутъ быть достаточно большой ёмкости, во 2-хъ, легко совершается замѣна кислоты въ склянкѣ A свѣжей кислотой, причемъ для этого нѣтъ надобности трогать другую часть снаряда съ FeS, и наконецъ, въ 3-хъ, струю газа легко получать болѣе или менѣе сильную, производя равницу давленій въ сосудахъ A и B, для чего достаточно поднять эти послѣдніе на равные уровни.

Свойства. Сѣроводородъ есть безцвѣтный газъ съ запахомъ гнилыхъ яицъ. Плотность его = 17 (H=1) или 1,18 (воздухъ=1). Онъ довольно легко сжимается въ безцвѣтную жидкость (-74°) и при (-85°) замерзаетъ въ бѣлую кристаллическую массу. Въ водѣ онъ растворяется очень обиль-

льно, сравнительно съ постоянными газами, а именно: 1 об. воды при 0° растворяетъ 4 об. газа; растворъ этотъ наз. „сѣроводородной водой" и обладаетъ всѣми свойствами газа. Сѣроводородъ очень ядовитъ, и млекопитающія умираютъ уже въ атмосферѣ, содержащей 1/200 этого газа.

Что касается до химическихъ свойствъ H_2S, то онъ весьма легко разлагается на свои составныя части подъ вліяніемъ самыхъ разнообразныхъ условій, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что онъ состоитъ изъ элементовъ, весьма энергичныхъ. Такъ, при насыщеніи воды сѣроводородомъ, этотъ послѣдній реагируетъ съ О воздуха, растворенаго въ водѣ, и образующаяся при этомъ сѣра выдѣляется въ видѣ мелкаго порошка.

Если зажечь H_2S, выходящій изъ тонкаго отверстія, то онъ горитъ голубымъ пламенемъ, образуя сѣрнистый газъ и воду, т. е. сгорая вполнѣ.

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

Но если заставить его горѣть при маломъ доступѣ воздуха, то сгораетъ только H, какъ имѣющій болѣе сродства къ О, чѣмъ сѣра; эта-же послѣдняя

выделяется.

Сродство H в H_2S к O настолько сильно, что если направить струю H_2S на вещество, богатое кислородом, напр., на перекись свинца, то H_2S загорится. Подобно кислороду, действуют на H_2S и галоиды, кот. разлагают его, отнимая от него H и выделяя S в свободном состоянии, напр.,

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

С другой стороны и S, находящаяся в H_2S, обнаруживает стремление к соединению с металлами, что также ведет к разрушению H_2S. Этим объясняется, почему в жилых помещениях, а особенно вблизи отхожих мест, быстро чернеют серебряные вещи: серебро реагирует, хотя и очень слабо с H_2S:

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

и этой реакции помогает еще O воздуха, дающий с H сероводорода воду, т. е. способствующий взаимодействию между Ag и S; получающееся же при этом сернистое серебро Ag_2S - черного цвета.

При реакциях взаимодействия H_2S с металлами выделяется H также, как и при реакциях кислот с метал-

калии, так что в этом отношении H_2S представляет свойства кислоты. На его слабо-кислотные свойства указывает и влажная синяя лакмусовая бумажка, окрашиваемая ими в слабо-красный цвет.

Продукты взаимодействия H_2S и металлов - „сернистые металлы" могут быть получены не только действием H_2S на свободные металлы, но и при действии ими на соли различных металлов. Так, если взять медный купорос $CuSO_4$ и пропускать через него H_2S, то S соединяется с металлом, находящимся в соли:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4,$$

и из $CuSO_4$ и H_2S образуется сернистая медь CuS и выделяется свободная кислота.

Сернистые металлы имеют весьма важное значение в аналитической химии. Значение это обусловливается их окраской. Сернистые металлы могут быть разделены на 3 главных класса: одни - растворимы в воде, другие - в воде нерастворимы, но реагируют с кислотами, и наконец, третьи - нерастворимы ни в воде, ни в кислотах. При этом, т. к.

нерастворимые сернистые металлы являются окрашенными въ различные, характерные для каждаго изъ нихъ цвѣта, то съ одной стороны представляется возможность отличить металлы, сернистыя соединенія. крѣпкихъ нерастворимы, отъ тѣхъ металловъ, сернистыя соединенія крѣпкихъ растворимы, а съ другой стороны прямо по цвѣту можно опредѣлить, сернистое соединеніе какого металла находится въ осадкѣ.

Обыкновенныйшіе металлы, въ зависимости отъ своихъ сернистыхъ соединеній, раздѣляются на вышеименованныя 3 группы слѣд. образомъ:

1^ая группа:

Калій, натрій, барій, стронцій, кальцій

II^ая группа:

Цинкъ – бѣлый осадокъ
Желѣзо – черный –
Марганецъ – телесный –
Кобальтъ – черный –
Никкель – черный

III^ья группа:

Платина – темнобурый осадокъ
Золото – темнобурый –
Олово – желтый –
Мышьякъ – желтый –

Сурьма – оранжевый –
Медь – черный –
Серебро – черный –
Кадмий – желтый –
Ртуть – черный –
Свинец – черный –

Сказанное объясняет нам важное значение как сернистых металлов, так и сероводорода при качественном химическом анализе. Если нагреем, напр., раствор соли какого-либо металла и будем пропускать через него H_2S, то этот последний выделит металл соли в виде сернистого металла. Если осадка не получается, то этим самым исключается присутствие всех тех металлов, сернистые соединения коих нерастворимы, т. е. металлов 3-ей группы. Итак., мы имеем дело с металлом 2-ой или 1-ой группы. Если это металл 2-ой группы, напр., железо, не дающее осадка потому, что при этом выделяется свободная кислота, растворяющая сернистое железо:

$$FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4$$

и затем сейчас-же:

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

то в данном случае, чтобы узнать, металл какой группы 1-ой или 2-ой мы имеем,

можемъ прибавить основанія, кое связывало-бы образующуюся свободную кислоту. Если и въ такомъ случаѣ осадка не получается, то намъ остается только заключить, что мы имѣемъ дѣло съ металломъ 1ой группы, т.е. это или Са, или Ва и т.д.

Такимъ образомъ, дѣйствуя сѣроводородомъ, мы имѣемъ возможность опредѣлить, къ какой группѣ относится имѣющійся у насъ металлъ. Иногда возможно металлы, относящіеся къ одной и той-же группѣ, въ свою очередь раздѣлить еще на отдѣльныя группы, что еще болѣе облегчаетъ задачу анализа.

Для этого можно воспользоваться свойствомъ сѣрнистыхъ соединеній однихъ металловъ растворяться въ сѣрнистыхъ щелочахъ, напр., въ сѣрнистомъ аммоніѣ, другихъ - нерастворяться. Такъ напр., металлы 3ей группы можно раздѣлить на 2 категоріи: въ одну войдутъ металлы: золото, платина, олово, мышьякъ, сурьма, сѣрнистыя соединенія крыхъ растворимы въ сѣрнистомъ аммоніѣ, въ другую - медь, серебро, кадмій, ртуть, свинецъ, сѣрнистыя соединенія крыхъ нерастворимы въ сѣрнистомъ аммоніѣ. Иногда возможно такое дѣленіе на основаніи свойс-

тых сернистых соединений одних металлов растворяется в слабой HCl, других нет. Так, металлы 2ой группы можно разделить на 2 категории: 1) цинк, марганец, железо, сернистыя соединения коих растворимы в слабой HCl, и 2) никкель, кобальт, сернистыя соединения коих нерастворимы в слабой HCl.(x)

Покажем теперь на опыте, как можно пользуясь сероводородом при качественном анализе. Будем пропускать H_2S через ряд сосудов, содержащих растворы солей различных металлов. Первые 3 сосуда содержат у нас растворы солей металлов 3ей группы - первый - раствор соли мышьяка, второй - сурьмы и третий - меди, и при пропускании прямо через растворы этих солей сероводо-

---

(x) Для того, чтобы при анализе возможно было применить H_2S, необходимо иметь металл в виде растворимой соли. Соль-же металла получить легко, так как большинство металлов растворяются в каких-либо кислотах, и даже составляющие в этом отношении исключение - платина и золото имеют своих растворителей - царскую водку и селеновую кислоту.

рода получаются осадки: желтый для мышьяка, оранжевый для сурьмы и черный для меди. Следующие 3 сосуда содержат растворы солей металлов 2-ой группы: первый - раствор соли железа, второй - марганца и третий - цинка. При пропускании H_2S через эти растворы, мы осадка не получим, и лишь по прибавлении щелочи образуется осадок - в 1-м сосуде - черный, во 2-м - телесный и в 3-м - белый. Наконец, последний сосуд содержит раствор соли металла 1-й группы - калия, и осадка в этом сосуде не получится ни при непосредственном действии H_2S, ни по прибавлении щелочи.

Многосернистый водород.

H_2S_2.

Сера с водородом, кроме соединения H_2S, образует еще и другое соединение H_2S_2 - непостоянное, легко разлагающееся, нав. многосернистым водородом.

Получение. Многосернистый водород получается при действии соляной кислоты на многосернистый кальций. Если гидрат окиси кальция $Ca(HO)_2$ или т. нав. „гашеную известь" облить водой и затем накрывать с серой, то происходит реакция, продуктами коей являются не только сернис-

тый кальций CaS, но и более сложные соединения S съ Ca, напр., важный для насъ въ данномъ случаѣ двухсѣрнистый кальцій CaS_2 и др.; всѣ эти сѣрнистыя соединенія кальція растворимы въ водѣ и потому получаются въ видѣ желтой жидкости, при дѣйствіи на нѣкую соляной кислоты и получается многосѣрнистый водородъ:

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

Этотъ послѣдній выдѣляется сначала въ видѣ эмульсіи, т.е. въ видѣ очень мелкихъ капель, но затѣмъ эта эмульсія постепенно осѣдаетъ на днѣ и стѣнкахъ сосуда, чѣмъ и обусловливается постепенное просвѣтленіе жидкости.

Реакцію необходимо вести на холодѣ и въ соляную кислоту, нѣсколько разбавленную водою, вливать растворъ сѣрнистыхъ соединеній кальція. Сами-же поступать наоборотъ, т.е. приливать HCl къ этому раствору, то H_2S_2 или совсѣмъ не образуется или-же образуется въ очень маломъ количествѣ, т.к. по образованіи онъ тотчасъ-же разлагается. Вообще H_2S_2 - вещество крайне непрочное, разлагающееся уже при об. t° на H_2S и S. Это непостоянство составляетъ большое препятствіе къ его изученію, почему и вопросъ о его составѣ въ настоящее время еще не рѣшенъ окончательно.

тельно. Обыкновенно формулу ее принимают H_2S_2 по аналогии с перекисью водорода H_2O_2, а эта аналогия подтверждается еще общим свойством этих двух соединений - способностью белить ткани.

Селенистый и теллуристый водород. H_2Se и H_2Te.

С водородом Se и Te дают соединения такого-же типа, как и сера: H_2Se и H_2Te. Это - бесцветные газы с весьма непріятным запахом, по свойствам своим подобные H_2S и также, как и этот последний, дающіе с металлами соединенія, окрашенныя в различныя цвета. H_2Te - весьма ядовит.

Соединенія серы с галлоидами.

Сера с хлором образует три соединенія: S_2Cl_2 - однохлористая сера, SCl_2 - двухлористая сера и SCl_4 - четырехлористая сера. Все эти соединенія могут быть получены прямым действіем Cl на S, причем соединеніе идет весьма энергично и сопровождается выделеніем большого количества тепла. Из них наиболее пос-

тоянными является однохлористая сера: S_2Cl_2.

Однохлористая сера.

S_2Cl_2.

Однохлористая сера получается при пропускании сухого хлора (т. к. S_2Cl_2 разлагается водою) через расплавленную серу. Она представляет собою буро-желтую жидкость, уд. в. 1,7 при 0°, с весьма сильным неприятным запахом, напоминающим запах хлора, сильно дымящуюся на воздухе, кипящую при 138° и легко переохлаждающуюся. Она хорошо растворяет серу и разлагается водою:

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

причем жидкость мутнеет от выделяющейся серы.

Двухлористая сера.

SCl_2.

Двухлористая сера получается при насыщении однохлористой серы хлором:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2.$$

Она представляет собою жидкость более темного цвета и с более резким запахом, чем S_2Cl_2, во многом очень сходная

съ послѣдней, также разлагающаяся водой, но не способная переходить, такъ какъ уже при об. t° она разлагается на S_2Cl_2 и хлоръ.

Четыреххлористая сѣра.

SCl_4.

Четыреххлористая сѣра получается при насыщеніи хлоромъ двухлористой сѣры при низкихъ температурахъ (-30°). Она весьма непрочна и уже при (-20°) начинаетъ разлагаться на SCl_2 и Cl_2; при температурѣ-же (+6°) диссоціація полная.

Что касается до галлоидныхъ соединеній селена и теллура, то эти послѣднія вполнѣ аналогичны соединеніямъ S съ Cl. Отличіе состоитъ лишь въ томъ, что высшія галлоидныя соединенія для этихъ двухъ элементовъ прочнѣе соединеній того-же типа для сѣры. Это и понятно. Сѣра — яркій представитель металлоидовъ, хлоръ также и, слѣд., ихъ соединенія должны быть менѣе прочны, чѣмъ галлоидныя соединенія селена и теллура, имѣющихъ менѣе ярко выраженныя металлоидныя свойства.

1081

Атомность элементов.

В начале курса нами рассмотрены были некоторые правильности относительно соединения элементов, как-то: закон эквивалентности, закон кратных пропорций и т. д. Для объяснения этих законов не требовалось знания многих фактов, а вполне достаточно было произвести небольшое число опытов. Но элементы обладают еще одной закономерностью, называемою „атомностью", к объяснению коей возможно приступить лишь по изучении достаточного количества элементов и их соединений. Собственно говоря, следовало-бы приступить к объяснению этой последней закономерности после изучения элемента углерода и его соединений, так как в этих последних особенно ярко проявляется эта закономерность; но для того, чтобы облегчить дальнейшее изучение химии, мы рассмотрим эту закономерность теперь, руководствуясь при этом тем соображением, что она чрезвычайно уясняет строение тела, его состав, придает большую наглядность химическим формулам и реакциям и тем самым весьма сильно облегчает

ихъ запоминаніе.

Если будемъ разсматривать различныя соединенія элементовъ преимущественно съ точки зрѣнія количества атомовъ одного элемента, способныхъ присоединяться къ одному атому другого элемента, то увидимъ, что одинъ атомъ одного какого нибудь элемента способенъ присоединять къ себѣ не безконечное множество атомовъ другого элемента, а нѣкоторое вполнѣ опредѣленное количество, которое будетъ уже предѣльнымъ. Для того, чтобы измѣрить этотъ предѣлъ, необходимо установить единицу измѣренія; края въ этомъ случаѣ будетъ разсматриваться „единица сродства". Примемъ за эту единицу „количество химической энергіи, присущее одному атому водорода."

Разсматривая теперь соединенія различныхъ элементовъ съ H, мы увидимъ, что элементы можно распредѣлить по группамъ. Такъ,

1-ая группа. — Галлоиды дадутъ съ H соединенія типа HCl, т. е. 1атомъ каждаго галлоида способенъ присоединить къ себѣ только 1атомъ H; вая энергія, находящаяся въ одномъ атомѣ, напр., хлора является вполнѣ насыщенной энергіей, присущ-

щей одному атому H. Отсюда следует, что 1 атом каждого галлоида эквивалентен по своей химической энергии 1 атому H, и обладает, след., одной единицей сродства.

II-ая группа. - Группа кислорода дает водородные соединения типа OH_2, т.е. каждый элемент этой группы способен присоединять на один свой атом - 2 атома H. След., 1 атом каждого элемента этой группы эквивалентен по своей химической энергии двум атомам H, обладает, след., двумя единицами сродства.

III-я группа. - Далее увидим, что есть группа элементов, так нав., группа азота (азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb), водородные соединения элементов коей составлены по типу NH_3 (PH_3, AsH_3, SbH_3), т.е. 1 атом каждого элемента обладает тремя единицами сродства.

IV-ая группа. - Существует, наконец, „группа углерода" (углерод C, кремний Si, олово Sn), водородные соединения элементов коей составлены по типу CH_4 (SiH_4, SnH_4); т.е. 1 атом каждого элемента этой группы обладает четырьмя единицами сродства.

(x)

Такимъ образомъ мы видимъ, что равнивные элементы присоединяютъ къ себѣ равнивныя, но опредѣленныя количества атомовъ H. Это свойство элементовъ, требовать для своего насыщенія опредѣленное (въ смыслѣ такти'а) количество атомовъ водорода и нав., атомностью. Тѣ элементы, крые насыщаются однимъ атомомъ H или, иначе сказать, химическая энергія атома крыхъ эквивалентна энергіи 1 атома H, нав., одноатомными" элементами (Cl, Br, J, F); насыщающіеся двумя атомами H - двухатомными (O, S, Se, Te) и т. д. Но слѣдуетъ помнить, что названія: одноатомный, двухатомный и т. д. отнюдь не указываютъ на количество атомовъ въ молекулѣ даннаго элемента; названія эти имѣютъ цѣлью указать лишь, сколькими атомами H насыщаетъ атомъ

---

*) Кромѣ поименованныхъ нами соединеній для всѣхъ этихъ элементовъ существуютъ соединенія иного типа, напр., H_2O_2, H_2S_2, N_2H_4, C_2H_2, C_2H_4 и пр., указывающія, повидимому, на двойственность атомности каждаго элемента, но эти соединенія слѣдуетъ разсматривать, какъ не достигшія предѣла, являющіяся не вполнѣ насыщенными веществами.

какого-либо элемента, или, другими словами, сколько онъ имѣетъ единицъ сродства, такъ что гораздо правильнѣе было-бы говорить не „двухатомный" и т. д., хотя эти названія и приняты въ химіи, а „двухъэквивалентный" и т. д. элементъ.

Для того, чтобы свойство атомности могло имѣть цѣнность въ нашихъ глазахъ, необходимо, чтобы оно распространялось не на одни только водородныя соединенія элементовъ, но и на всѣ другія. Это и осуществляется дѣйствительно и подтверждается огромнымъ числомъ фактовъ. Напр., существуютъ соединенія галлоидовъ между собою, напр., соединеніе Cl съ Br, выражаемое формулой BrCl; отсюда видимъ, что Cl и Br эквиваленты между собою по химической энергіи; но этого и слѣдовало ожидать, такъ какъ и Cl, и Br, какъ и вся группа галлоидовъ, эквиваленты каждый водороду и имѣютъ, слѣд., по одной единицѣ сродства. Точно также, если мы желаемъ опредѣлить нормальное соединеніе кислорода съ Cl, то, имѣя въ виду, что O-элементъ двухатомный, а Cl-одноатомный, мы должны будемъ выразить составъ этого соединенія формулой: Cl_2O; такое соединеніе, дѣйствительно,

существует и его мы уже знаем под названием „окиси хлора".

Наконец, если в соединениях каких-либо элементов один элемент замещается другим, то атомность элемента также сохраняется. Напр., в соединении углерода с H, в „болотном газе" или „метане" CH_4 можно посредством некоторых операций замещать H кислородом. Результатом такого замещения, как оказывается, не будет тело состава CH_3O, а состава CH_2O, удовлетворяющее двухатомности кислорода.

В виду сказанного, нет необходимости для определения атомности какого-либо элемента получать непременно его водородное соединение, что очень важно потому, что для многих элементов, особенно для металлов, хотя и известны водородные соединения, но неопределенные по своему составу, приближающиеся по свойствам к растворам. Вполне достаточно рассмотреть какое-либо вполне определенное соединение изучаемого элемента с другим каким-нибудь элементом, атомность кого уже определена, напр., с Cl, и затем вы-

равить найденный результатъ въ установленныхъ единицахъ сродства, т. е. по отношенію къ атому H.

Пусть, напр., желаемъ знать эквивалентность натрія Na. Беремъ для этого соединеніе его съ Cl, имѣющее составъ NaCl. Изъ формулы, выражающей составъ этого соединенія, видимъ, что Na и Cl соединяются въ пайныхъ отношеніяхъ, т. е. 1 атомъ Na эквивалентенъ 1 ат. Cl. Но такъ какъ Cl - одноэквивалентенъ, то, слѣд., и Na - также элементъ одноэквивалентный и, слѣд., соединеніе его съ O должно имѣть составъ Na_2O.

Или, напр., для кальція имѣемъ соединеніе его съ Cl, выражаемое формулой $CaCl_2$. Отсюда выводимъ заключеніе, что это - элементъ двухэквивалентный, и окиселъ его долженъ выражаться формулой CaO.

Что эквивалентность элемента сохраняется въ его соединеніяхъ, можно показать на множествѣ примѣровъ; напр., если въ болотномъ газѣ или метанѣ заключаетъ H азотомъ, то никогда не получится соединенія: NH_3 или NH_2 а непремѣнно: NH - соединеніе, называемое „синильной кислотой".

Таким образом атомность элементов определяется громадным количеством фактов. Но тем не менее закономерность эта остается эмпирической и, как для таковой, для нея надо ждать, иногда, исключений. Такия исключения, действительно, существуют. Так, фосфор P - трехсоставленный, Cl - одноэквивалентен; иног, мы вправе ожидать высшаго соединения PCl_5; но, как оказывается, кроме этого соединения существует еще соединение состава PCl_3. Точно также, галлоиды - одноэквивалентны, а между тем Cl, соединяясь с J, дает два соединения: JCl и JCl_3, из которых второе не удовлетворяет, как мы видим, правилу атомности. Таким-же исключением из правила атомности служит и соединение азота: N^2H_4Cl - нашатырь.

Для объяснения этих исключений некоторые ученые принимают „переменную атомность", т. е. свойство элементов являться в различных соединениях с различной атомностью. Но если признать атомность переменною, то это значит свести все к случайности, уничтожить са-

лую существенную черту этой законности, безъ кроей она является лишь простою совокупностью законовъ эквивалентности и кратныхъ пропорцій, выраженною другими словами. Правильные равлагаютъ эти отступленія, какъ частичныя, молекулярныя соединенія, происшедшія отъ соединенія не атомовъ, а молекулъ самой молекулярнаго рода. Дѣйствительно, во всѣхъ этихъ исключеніяхъ наблюдается одно общее правило, а именно: всегда къ галлоидсодержащему насыщенному соединенію присоединяется частица.

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$
$$FeCl_3 = FeCl + Cl_2$$
$$NH_4Cl = NH_3 + HCl.$$

Такой взглядъ на эти исключенія изъ правила атомности оправдывается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что эти соединенія вообще непрочны и въ паро-образномъ состояніи не существуютъ, такъ какъ равлагаются на отдѣльныя, составляющія ихъ молекулы. Такъ, PCl_5 равлагается на PCl_3 и Cl_2, NH_4Cl - на NH_3 и HCl. -

Хотя и существуютъ исключенія изъ правила атомности, но число ихъ незначительно въ сравненіи съ той

массой соединений, коих ему подчиняются. Поэтому правило это имеет значительную степень общности и дает возможность делать из него различные выводы. В особенности установление этого правила оказало благотворное влияние в области Органической Химии, края именно ему обязана своими огромными успехами за последнее время. Пользуясь правилом атомности, мы легко можем составить себе понятие о том, как расположены атомы в молекуле любого сложного тела. Эту последовательную связь атомов в молекуле какого-либо тела или, как принято говорить, „химическое строение" или „структуру" тела можно изобразить графически, условившись предварительно обозначать каждую единицу сродства отдельной черточкой, напр., (—H). Для примера попробуем составить структурную формулу воды.

Рассматривая ее формулу: H_2O, мы заключаем, что здесь должны быть две комбинации последовательно соединенных атомов. Во 1-х, можно представить себе такую комбинацию

один атом H соединяется с другим атомом H, и образовавшаяся группа присоединяется к атому O; но в таком случае предварительным соединением двух атомов H между собою образуется молекула водорода H_2, а по правилу атомности это есть соединение насыщенное, не имеющее свободных единиц сродства, а потому не могущее присоединяться к O. Во 2-х, можно представить себе, что каждый атом H присоединяется отдельно к атому O, и т. о. две единицы сродства этого последнего являются насыщенными. Написать это должно так:

H – O – H.

Это и будет единственная правильная структурная формула воды. Руководясь подобным же образом, мы легко можем сделать заключение и о строении других тел, напр., рассмотренных нами выше кислородных кислот хлора.

Возьмем, напр., хлорноватистую кислоту ClOH. Здесь невозможно допустить, чтобы Cl и H соединялись сначала вместе, т. к. тогда O не мог-бы уже присоединиться к получившейся насыщенной частице. Но так как

кислорода присоединяется, то мы должны допустить, что отдельно и Cl, и H соединяются с O, т.е. структурная формула будет:

$$Cl-O-H$$

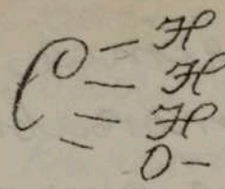
Возьмем хлористую кислоту $ClHO_2$. Здесь также Cl и H не могут предварительно соединиться друг с другом. С другой стороны мы видим, что здесь 2 атома O. Но на примере свободного O мы знаем, что 2 атома O могут соединяться между собою, образуя частицу, и мы вправе заключить, что такое соединение может существовать и в частице хлористой кислоты. Тогда структурная формула этой последней будет:

$$Cl-O-O-H$$

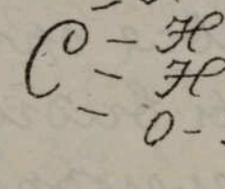
Наконец структурные формулы кислот хлорноватой и хлорной мы должны будем изобразить так:

$Cl-O-O-O-H$ и $Cl-O-O-O-O-H$

На тех-же основаниях легко догадаться почему, напр., не может существовать соединения такого состава: CH_3O, а существует - CH_4O. Действительно, если представить себе структурную формулу первого соединения:



то мы найдем въ немъ одно сродство кислорода ненасыщеннымъ. Напротивъ, структурная формула соединенія CH_4O, наз. „метиловымъ спиртомъ", будетъ:



и здѣсь свободное сродство кислорода является насыщеннымъ эквивалентнымъ количествомъ сродства водорода.

Такъ какъ всѣ элементы обладаютъ частицы, то мы можемъ допустить, что атомы одного и того-же элемента могутъ связывать другъ друга и въ какомъ-либо соединеніи. Фактъ существованія такого сродства подтверждается между прочимъ и слѣдующимъ примѣромъ. Хлорное желѣзо имѣетъ эмпирическій составъ: $FeCl_3$; но это тѣло летучее, и изъ наблюденій надъ его плотностью пара слѣдуетъ заключить, что формула его должна быть: Fe_2Cl_6. Структурную-же формулу такого состава мы можемъ представить себѣ не иначе, какъ предположивъ, что 2 атома Fe соединены двойнымъ сродствомъ между собою, а кромѣ того каждый изъ этихъ атомовъ еще

насыщенъ хлоромъ, т. е.

$$\begin{array}{l} Fe - Cl \\ Fe - Cl \\ \quad\ | - Cl \\ Fe - Cl \\ Fe - Cl \\ \quad\ - Cl. \end{array}$$

Кислородныя соединенія серы.

Въ кислородомъ сера образуетъ 4 соединенія. Изъ нихъ наиболѣе прочныя суть:

SO_3 – сѣрный ангидридъ

и SO_2 – сѣрнистый ангидридъ,

остальныя два:

S_2O_3 – сѣрноватистая окись

и S_2O_7 – ангидридъ надсѣрной кислоты

суть соединенія мало прочныя.

Первые два изъ этихъ окисловъ, соединяясь съ водой, даютъ соотвѣтственныя кислоты:

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ – сѣрнистая кисл.

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ – сѣрная, –"–

изъ крыхъ постоянна одна сѣрная; сѣрнистая-же существуетъ только въ видѣ слабыхъ водныхъ растворовъ и вообще очень непостоянна, хотя соли ея и являются достаточно прочными.

Существуетъ кромѣ того цѣлый рядъ гидратовъ, для крыхъ неизвѣстны соотвѣтствующіе ангидриды. Это – кислоты:

H_2SO_2 - гидросернистая
$H_2S_2O_3$ - сернова́тистая
$H_2S_2O_7$ - пиросерная

Наконецъ, существуетъ цѣлый рядъ кислотъ, такъ наз., политіоновыхъ (многосернистыхъ), отличающихся другъ отъ друга лишь количествомъ заключающейся въ нихъ серы:

$H_2S_2O_6$ - дитіоновая
$H_2S_3O_6$ - тритіоновая
$H_2S_4O_6$ - тетратіоновая
$H_2S_5O_6$ - пентатіоновая

Изъ всѣхъ перечисленныхъ нами кислотъ мы изучили подробно лишь тѣ, коія имѣютъ теоретическій или практическій интересъ, и потому относительно политіоновыхъ кислотъ, какъ не имѣющихъ особеннаго значенія ни въ томъ, ни въ другомъ отношеніи, мы ограничились лишь одними ихъ перечисленіемъ.

Сернистый ангидридъ.

SO_2.

Сернистый ангидридъ или иначе, сернистый газъ образуется при горѣніи серы или при накаливаніи сернистыхъ соединеній въ кислородѣ или воздухѣ. При этомъ исключительно образуется лишь

сернистый ангидрид SO_2 и никогда серный SO_3, и это объясняется тем обстоятельством, что SO_3 не выдерживает развивающейся при этом высокой температуры и распадается на SO_2 и O.

Таким путем и готовят SO_2 для технических целей, сжигая серу или прокаливая железный колчедан FeS_2. Но способ этот, очевидно, неудобен в тех случаях, когда желательно иметь чистый SO_2, и потому в лабораторной практике употребляется другой метод, состоящий в раскислении серной кислоты. Это раскисление может быть достигнуто различными путями, напр., действием металлов. Так, медь при нагревании отнимает O от H_2SO_4 и результатом этого является выделение сернистого газа. Реакция идет при этом, собственно, двумя фазами: сначала медь раскисляет H_2SO_4:

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

а затем образовавшаяся окись меди реагирует с H_2SO_4, образуя медный купорос и воду:

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

Эти две реакции идут одновременно, и потому процесс образования SO_2 можно выразить следующим общим ур-ием:

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

На практикѣ, для приготовленія солей сѣрнистой кислоты, пользуются болѣе дешевымъ способомъ полученія SO_2, почему обыкновенно разложеніе H_2SO_4 достигаютъ не дѣйствіемъ ртути, а угля.

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

Здѣсь, какъ видно изъ уравненія, кромѣ SO_2 выдѣляется еще углекислый газъ CO_2, и SO_2 не является уже чистымъ. Но такъ какъ SO_2 представляетъ собою гораздо болѣе сильный окислъ, чѣмъ CO_2, то для приготовленія солей сѣрнистой кислоты, примѣсь этого послѣдняго не имѣетъ большого значенія.

Свойства. - Сѣрнистый ангидридъ - бевцвѣтный газъ съ удушливымъ запахомъ, хорошо извѣстнымъ каждому, такъ какъ онъ развивается при горѣніи сѣры. $D_{q.в.его} = 2,21$ (воздухъ = 1) или 32 ($H = 1$). Онъ довольно легко (-10°) сжидается въ бевцвѣтную подвижную жидкость, кипящую при (-8°) и затвердѣвающую при (-75°). Чтобы сжустить SO_2 въ жидкость, достаточно (высушивъ его предварительно пропусканіемъ черезъ H_2SO_4) провести его въ U-образную трубку, снабженную кранами и окруженную смѣсью поваренной соли съ толченымъ льдомъ (Рис. №40). Сжиженный онъ представляетъ собою отличное

средство для получения низких температур, так как; испаряясь при (-8°), он поглощает столь много тепла, что ртуть замерзает, а хлор превращается в жидкое состояние; на этом основан и известный физический опыт замораживания воды в раскаленном тигле.
Сернистый ангидрид довольно обильно растворяется в воде (при 0° 1 об. воды раств. ок. 50 об. газа), при этом образуется гидрат - сернистая кислота H_2SO_3.

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Что гидрат образуется, это доказывается тем, что раствор SO_2 в воде имеет кислый вкус, окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет, с основаниями дает довольно прочные соли, напр., Na_2SO_3, т. е. имеет все свойства гидрата-кислоты. Но гидрат этот весьма непрочен, существует только при низких tt°, при обыкновенной же разлагается на SO_2 и H_2O.
Кроме кислотного характера в H_2SO_3 надо отметить еще характер „восстановительный", что объясняется способностью H_2SO_3 и ея солей присоединять к себе еще O, переходя в серную кислоту и ея соли.

$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4.$$

Сернистый ангидрид даже без присутствия воды способен присоединять к себе O, переходя в высший оксид SO_3 - серный ангидрид, но это окисление SO_2 совершается лишь в присутствии губчатой платины и при низких tt°.

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Из реакций SO_2 особенно интересна его реакция с H_2S, причем выделяется сера и образуется вода.

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S.$$

Реакция эта интересна свойствами выделяющейся при ней серы, а именно: сера эта получается в виде белого осадка, который не весь растворим в сероуглероде, а лишь отчасти. Это указывает нам на то, что выделившаяся S находится в каком-то особом состоянии, и это можно объяснить тем обстоятельством, что в SO_2 сера является электроположительной, а в H_2S - электроотрицательной, и эта-то разность и должна отражаться на свойствах выделившейся серы. На этом основании правильнее реакцию написать так:

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

Из свойств SO_2, находящих себе применение в практике, следует указа-

ть на его способность обезцвечивать въ присутствіи воды различныя окрашенныя тѣла, почему влажный SO_2 и употребляется для бѣленія шерсти, шелка, разрушающихся отъ хлора, для вывода пятенъ отъ вина, ягодъ и т. п. Особенно сильно поддаются этому обезцвечивающему дѣйствію SO_2 тѣ малопрочные пигменты, крыми окрашены въ природѣ цвѣты различныхъ растеній, напр., розы. Но смыслъ обезцвечивающаго дѣйствія SO_2 совершенно иной, чѣмъ для хлора, озона и перекиси водорода. Тамъ происходитъ разрушеніе, сжиганіе пигментовъ, здѣсь-же скорѣе образованіе какого-то непрочнаго соединенія между пигментомъ и SO_2. Это доказывается тѣмъ обстоятельствомъ, что если вещество, обезцвѣченное сѣрнистымъ ангидридомъ, опустить въ воду, содержащую нѣкоторое количество H_2SO_4, то прежній цвѣтъ вещества до нѣкоторой степени возстановляется, чего не могло-бы быть, если-бы пигментъ былъ разрушенъ. –

Другое свойство SO_2, находящее себѣ также приложеніе въ практикѣ, это его способность уничтожать міазмы, умерщвлять низшіе организмы. Такъ, онъ употребляется для окуриванія винныхъ

бочекъ съ цѣлью уничтоженія дрожжевыхъ грибковъ, для дезинфекціи и пр.

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, пожалуй, нѣтъ ни одной отрасли промышленности, гдѣ-бы не участвовала въ фабрикаціи сѣрная кислота прямо или косвенно; поэтому она добывается въ огромныхъ количествахъ, и приготовленіе ея составляетъ одно изъ наиболѣе распространенныхъ химическихъ производствъ. Подробное описаніе ея фабрикаціи разсматривается въ «Химической Технологіи», мы-же въ изложеніи нашего курса дадимъ лишь схематическое описаніе фабрикаціи, коснувшись болѣе подробно лишь ея химической стороны.

Способы практическаго полученія H_2SO_4 сводятся къ окисленію SO_2 и къ образованію ангидрида сѣрной кислоты SO_3, который съ водой даетъ H_2SO_4. На воздухѣ это окисленіе идетъ очень медленно; поэтому

же быстрое оно совершается под влиянием веществ, легко отдающих свой O, напр., под влиянием азотной кислоты HNO_3. Хотя HNO_3 и имеет в продаже гораздо бо́льшую цѣнность, чѣмъ получаемая при ея посредствѣ H_2SO_4, въ силу чего, повидимому, она и не представляетъ особенно удобнаго окислителя, но на самомъ дѣлѣ она является окислителемъ незаменимымъ. Это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что HNO_3, отдавая свой O сѣрнистому ангидриду, сама раскисляется, образуя окислы азота-вещества, легко переходящія въ высшія степени окисленія и обратно.

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

Такъ, низшая окись азота NO, легко можно перевести ее при помощи O воздуха и воды въ HNO_3, а этою послѣднею окислять SO_2. При этомъ окислительномъ дѣйствіи вновь получается NO; ее можно перевести вновь въ HNO_3 и т. д. безъ конца, лишь-бы былъ O воздуха и вода. Поэтому-то окислы азота являются незаменимыми въ данномъ случаѣ, такъ какъ они не пропадаютъ въ производствѣ, и этимъ-то и объясняется тотъ, повидимому, парадоксаль-

МИН. ПУТЕЙ СООБЩ. ИН-Т БИБЛИОТЕКА

ный факт, что с помощью небольшого количества NO в присутствии воздуха и воды можно перевести неопределенно большое количество SO_2 в H_2SO_4. Химический процесс, происходящий при этом, можно выразить следующими уравнениями:

SO_2 приходит сначала в соприкосновение с HNO_3 и раскисляет эту послед-нюю:

$$2HNO_3 + 2H_2O + 3SO_2 = 3H_2SO_4 + 2NO \quad \ldots\ldots \underline{I}.$$

При этом очевидною является необходимость присутствия воды, кот[ая] перевод[и]ла-бы образующийся по этой реакции SO_3 в H_2SO_4. Поэтому на практике кроме HNO_3 в те камеры, в кот[ых] должно происходить H_2SO_4, всегда впускают еще пары воды.

Образующаяся при раскислении HNO_3 окись азота NO представляет собою бесцветный газ, обладающий способностью присоединять к себе O воздуха и превращаться в высший окисел-азотноватый ангидрид - газообразное тело красно-бурого цвета.

$$NO + O = NO_2 \quad \ldots\ldots \underline{II}.$$

Азотноватый-же ангидрид NO_2 способен уже отдавать один пай своего O сернистому ангидриду, приняв сам

она вновь превращается в окись азота:

$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO \ldots\ldots \text{III}.$$

Образовавшаяся NO вновь окисляется действием кислорода воздуха в NO_2, который снова окисляет SO_2 и т.д. Таким образом далее пойдет непрерывная смена реакций II и III, если только будет достаточное количество воды, воздуха и SO_2. Окисление SO_2 в H_2SO_4 производится, след., собственно говоря, на счет воды и O воздуха, а окислы азота лишь служат передаточным средством.

На практике приготовление H_2SO_4 ведут след. образом. В особом помещении приготовляют SO_2, сжигая на чугунных плитах серу или в огарках с колосниками железный колчедан FeS_2, кры́й при этом превращается в окись железа Fe_2O_3 и SO_2. Образующийся SO_2 проводится по трубам в ряд деревянных, выложенных свинцовыми листами камер, расположенных друг подле друга и сообщающихся трубами таким образом, что входные трубы находятся в верхних частях камер, а выходные – в нижних противоположных концах; такое расположение труб является необходимым для того, чтобы пучки переплетались

проводимые в камеры газы.

В 1-ую камеру SO_2 приходит в соприкосновение с водяными парами и с HNO_3, края или берется готовою или приготовляется здесь-же действием H_2SO_4 на азотнонатровую селитру:

$$H_2SO_4 + 2NaNO_3 = Na_2SO_4 + 2HNO_3.$$

В этой камере и происходит реакция между SO_2 и HNO_3 (1), причем часть SO_2 здесь-же окисляется в H_2SO_4, но большая часть его в смеси с NO и парами HNO_3 переходит в ближайшую свинцовую камеру, куда одновременно вдуваются водяной пар и воздух. Здесь происходят вышеописанные химические процессы, и образующаяся H_2SO_4 в виде дождя падает на дно камеры. На практике невыполнимо такое идеальное получение H_2SO_4, как это вытекает из ур-ий, и это объясняется тем, что при обжигании колчедана вместе с O воздуха приносится и азот, который вместе с продуктами обжигания уносится затем в камеры и постепенно разбавляет воздух камеры до такой степени, что этот последний не может уже достаточно скоро окислять NO. Эта последняя терялась-бы таким образом совершенно

непроизводительно, будучи увлекаема тягой, устанавливающейся в камерах во 1-х, от того, что в них вводятся нагретые газы и пары, во 2-х, от того, что t° возвышается от реакций, происходящих внутри камер и в 3-х, вследствіе вытяжной трубы, устанавливаемой вблизи этих последних, если-бы не найдено было средства улавливать ее и вновь вводить в круговорот процессов-окисленія и возстановленія. Чтобы избежать потери NO, газы из последней камеры проводят в так наз. „Башню Гей-Люссака", наполненную кусками кокса. В башню эту льется сверху дождем струя крепкой H_2SO_4, обладающей свойством поглощать окислы азота. Серная кислота распространяется по кускам кокса и поглощает при этой большой поверхности много окислов азота, поднимающихся снизу, а затем такая H_2SO_4, насыщенная NO, проводится в 1-ю камеру, где она служит для разложения селитры. Здесь NO выделяется и вновь вступает в круговорот производства.

Камерный процесс добывания H_2SO_4

весьма наглядно представляется въ слѣдующемъ лабораторномъ опытѣ (Рис. №41)
Большой стеклянный балонъ А изображаетъ собою свинцовую камеру; въ его горло помощью пробки пропущено 5 стеклянныхъ трубочекъ, служащихъ для притока газовъ. Въ колбочкѣ а добывается SO_2 нагрѣваніемъ H_2SO_4 съ мѣдными стружками. Колбочка в служитъ для полученія NO дѣйствіемъ нѣсколько разбавленной HNO_3 на мѣдныя стружки. Колбочка с доставляетъ водяные пары; трубка d - кислородъ изъ газометра и трубка е служитъ для уравновѣшиванія давленія, для выхода избытка газовъ.
Впускаемъ сначала въ балонъ NO, края. бурыя бѣлильнаго, войдя въ балонъ и соединяясь съ О воздуха, образуетъ красно-бурые пары NO_2. Когда балонъ достаточно наполнится парами NO_2, на что укажетъ наличность густота окраски, впущенныхъ въ него SO_2, не впуская еще водяныхъ паровъ. Тогда замѣчается слѣд. явленіе: SO_2, NO и влага воздуха вступаютъ между собою во взаимодѣйствіе, результатомъ чего является не H_2SO_4, а бѣлое кристаллическое вещество, такъ называемые „камерные кристаллы". Кристаллы эти отлагаются также въ камерахъ при техническ-

коль производство H_2SO_4 в том случае, когда приток водяных паров является недостаточным. Обстоятельство-же это всегда может иметь место и вот почему: так как газ более впустит водяного пара, тем H_2SO_4 получается более разжиженной, что представляется невыгодным, то отсюда понятно стремление не впускать избытка воды, а также и возможность в этом случае пустить его азотной мало.

Но если впустить в баллон водяные пары, то с одной стороны избытком воды эти камерные кристаллы разлагаются на H_2SO_4 и окислы азота, а с другой - тотчас-же начинается известная нам реакция:

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

Вследствие разрушения NO_2 и образования NO, содержимое баллона обесцветится, но если через трубку d впустить в баллон кислород, то опять появится красно-бурый цвет, характерный для NO_2. Если впустить затем в баллон вновь SO_2 и H_2O, то опять произойдет реакция с образованием H_2SO_4 и NO и т. д. Т. о. впуская попеременно то O, то водяные пары и SO_2, мы будем замечать то появление, то исчезнове-

ніе красно-бурых паров, а это будет указывать налич на существование последовательных реакций:

$$NO + O = NO_2$$

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

- При добывании H_2SO_4 в свинцовых камерах, получаемая кислота, разбавленная значительным количеством воды и притом нечистая, вследствіе того, что в ней скрываются и растворяются часть окислов азота и часть свинцовых соединений, также как и некоторыя примеси сжигаемой серы и серного колчедана (мышьяковистыя соединения). Для практическаго пользованія кислотою не заботятся почти объ удаленіи большинства, находящихся в ней примесей, потому что они часто не вредят ея применению, а стремятся лишь удалить по возможности всю ту воду, которая может быть выделена без нарушенія состава H_2SO_4, как гидрата. Этого выделенія воды достигают выпариваніем кислоты в свинцовых чашках. Если слабая кислота, тогда при низшей $t°$ она отдаёт часть своей воды; но по мере выделенія воды, $t°$, при кой она выделяется, становится все выше и выше; и все более и более при-

близкается къ точкѣ кипѣнія H_2SO_4 (338°). Вмѣстѣ съ тѣмъ такая H_2SO_4 начинаетъ уже дѣйствовать на свинецъ, почему въ свинцовыхъ камерахъ концентрацію сѣрной кислоты доводятъ лишь до 60° (Б), и такая кислота подъ названіемъ „камерной" идетъ иногда прямо въ продажу; но большею частью такую кислоту подвергаютъ дальнѣйшей концентраціи, но уже въ стеклянныхъ или платиновыхъ сосудахъ. Но все таки нагрѣваніемъ нельзя довести H_2SO_4 до того, чтобы она не содержала совершенно воды: подъ конецъ она начинаетъ перегоняться цѣликомъ, и тогда получается растворъ, содержащій 98½% H_2SO_4. Кислота такой концентраціи извѣстна въ продажѣ подъ названіемъ „англійской сѣрной кислоты" или „купороснаго масла." Она имѣетъ уд. в. 1,8, кипитъ при 330° и представляетъ собою тяжелую маслянистую жидкость. Это обстоятельство въ связи съ тѣмъ, что она долгое время готовилась изъ желѣзнаго купороса и объясняетъ намъ названіе „купороснаго масла." Такая кислота содержитъ въ себѣ, какъ мы говорили выше, еще нѣкоторыя примѣси, главными образомъ свинца Pb, въ видѣ $PbSO_4$, и

мышьяка, в виде мышьяковистой кислоты. В тех случаях, когда желательно избавиться от этих примесей, это легко достигнуть перегонкой H_2SO_4 в ретортах, применяя сернокислый свинец $PbSO_4$, как вещество не летучее, остающееся в реторте, летучая же мышьяковистая кислота переходит вместе со H_2SO_4 в приемнике. Чтобы освободиться от нея H_2SO_4 разбавляют сильно водой (не менее 5-6 об. H_2O) и затем пропускают через нее H_2S, который переводит мышьяк в нерастворимое его соединение - сернистый мышьяк As_2S_3. Осадок As_2S_3 отфильтровывают и т. о. получают чистую H_2SO_4, содержащую лишь воду.

Свойства. Чистая, доведенная до концентрации 98½%, серная кислота представляет собою бесцветную, маслянистую жидкость, уд. в. 1,85 при 0°. При охлаждении до (-35°) из нея выделяются бесцветные кристаллы, представляющие собой нормальный гидрат H_2SO_4 (безводную H_2SO_4), который плавится при (+10°). Если влить жидкость и расплавить эти кристаллы, то получается нормальная H_2SO_4, мало по виду отличающаяся от водной H_2SO_4; она кипит уд. в. 1,83 и кипит

при 330°. При об. t° она не кипит, но при 440° уже начинает отщеплять от нея белый дым, т.е. начинается разложение ея на SO_3 и H_2O. Серная кислота, нагретая выше точки кипения (330-440°), подвергается такому-же разложению, так что получающіяся пары состоят уже не из частиц H_2SO_4, а из смеси частиц SO_3 и H_2O, кот. при охлаждении снова соединяются, образуя H_2SO_4. На это указывают наблюдения над плотностью паров H_2SO_4: плотность эта оказывается равною 24,5 (при 416°), тогда как по формуле Жерара она должна была-бы быть $= \frac{98}{2} = 49$.

Из свойств H_2SO_4 самое замечательное это ея сильное сродство к воде, находящее себе объяснение в том, что с H_2O она дает определенные гидраты ($H_2SO_4 . 2H_2O$; $H_2SO_4 . 6H_2O$). Соединение H_2SO_4 с первыми порциями воды совершается всегда с большой энергией, что ведет к значительному повышению t°. (*) Это можно показать на следующем опыте: налейте в пробирку немного спирту и затем поместите ее в стакан с водою;

(*) Этим объясняется то практическое правило, что при смешении воды с H_2SO_4 не следу-

если будем заливать приливать к воде концентрированную H_2SO_4, то спирт в пробирке закипит, и это укажет нам на то, что t° поднялась до 78,5° - точки кипения безводного спирта.

Сродство H_2SO_4 к воде проявляется в способности ея притягивать влагу воздуха. Поэтому крепкая H_2SO_4 на воздухе прибывает в весе и прибывает настолько значительно, что напр., по наблюдению Гей-Люссака, 1 в. ч. H_2SO_4 поглощает 15 в. ч. воды, или, след., 1 об. H_2SO_4 поглощает до 30 об. воды. (Заметим здесь, что при смешении H_2SO_4 с водою всегда наблюдается еще и сжатие объема). По той-же причине H_2SO_4, как мы уже встречались с этим ранее, употребляют, как обезвоживающее средство, напр., для вы-

---

ет приливать воду к H_2SO_4, а наоборот. В первом случае, т. е. если приливать к крепкой H_2SO_4 воду, то эта последняя может нагреться столь значительно, что закипит, и образующиеся быстро пары воды могут выбросить часть жидкости; во 2-м же случае, этого не происходит потому, что всю массу воды, содержащуюся в сосуде, трудно превратить в пар тем небольшим количеством тепла, кое развивается струя вливаемой H_2SO_4,

сгущенія газовъ.

Сродство H_2SO_4 къ водѣ настолько велико, что она, дѣйствуя на большинство органическихъ веществъ, отнимаетъ отъ нихъ элементы воды, находящіеся въ нихъ въ видѣ O и H, и образуетъ изъ нихъ воду, крѣпкую и поглощаетъ. Этимъ объясняется обугливаніе сѣрной кислотой многихъ органическихъ веществъ: дерева, сахара, бумаги и т. п. Органическія вещества состоятъ главнымъ образомъ изъ C, H и O; напр., формула клѣтчатки такова: $C_6H_{10}O_5$. Сѣрная кислота отнимаетъ отъ клѣтчатки O и H въ видѣ воды, такъ что остается одинъ уголь C; отсюда и говорятъ, что H_2SO_4 „обугливаетъ" органическія вещества.

Второе наиболѣе вѣское свойство H_2SO_4 — это ея весьма энергичныя кислотныя свойства. Она насыщаетъ щелочи и дѣйствуетъ на большинство металловъ, образуя съ ними соли. При этомъ одни металлы, растворяясь, выдѣляютъ изъ нея H, напр., Zn, Fe; другіе, напр., Cu, отнимая отъ нея сначала O, образуютъ соль, воду и SO_2.

а только менѣе это возможно для H_2SO_4, t° кипѣнія которой = 338°.

Основность кислотъ.

Изучая химическій характеръ азотной кислоты и разсматривая ея соли, мы можемъ сдѣлать нѣкоторыя обобщенія, касающіяся вообще способности кислотъ давать тѣ или другія соли. Какъ мы уже говорили раньше, соль представляетъ собою кислоту, въ которой H замѣщенъ металломъ, и самымъ обыкновеннымъ способомъ образованія солей является дѣйствіе на гидратъ окиси металла гидратомъ окиси металлоида. Такъ:

$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O.$$

Въ данномъ случаѣ мы взяли для примѣра азотную кислоту, содержащую 1 пай водорода, и при дѣйствіи на нее гидратомъ окиси одноэквивалентнаго металла-натрія, происходитъ прямо замѣщеніе H кислоты металломъ пай за пай; результатомъ такого замѣщенія, очевидно, можетъ явиться только единственный родъ солей, а именно: солей, характеризующихся полнымъ отсутствіемъ водорода. Но если возьмемъ кислоту, содержащую болѣе одного пая H, напр., кислоту сѣрную H_2SO_4, то, какъ оказывается, при дѣйствіи на нее гидратовъ

окисей одноэквивалентных металлов может происходить замещение двоякого рода: или весь H кислоты замещается металлом, или же только один его пай; результатом этого и являются 2 рода солей, образуемых серной кислотой с одноэквивалентными металлами, напр., Na_2SO_4 и $NaHSO_4$. Соли эти обозначаются разными названиями: первыя, т.е. такия, в которых весь H замещен металлом, нав. „средними", вторыя, в которых замещена лишь часть H, нав. „кислыми". Как то, так и другое название является вполне рациональным: средния соли не дают на лакмус ни реакций кислоты, ни реакций основания; здесь произошло, очевидно, полное осреднение вещества; кислыя соли, напротив, обладают явным кислотным характером и реагируют, как кислоты, давая средния соли через замещение их H металлом. Так, мы видели уже при описании получения HCl, что кислая соль $NaHSO_4$, при более сильном нагревании смеси H_2SO_4 с NaCl, реагирует в свою очередь на NaCl:

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

Точно также реагируют кислыя соли и с основаниями:

$NaHSO_4 + KHO = NaKSO_4 + H_2O$.

Обращаясь къ тому случаю, когда на кислоту, содержащую 1 пай H, дѣйствуетъ гидратъ окиси какого-либо двухъ или многоэквивалентнаго металла, мы замѣтимъ, что здѣсь реакція въ сущности идетъ такимъ-же образомъ, какъ и въ вышеприведенныхъ примѣрахъ, только соль получается другая. Такъ напр., Ca (кальцій), представляющій собою двухъ-атомный элементъ, долженъ замѣстить непремѣнно 2 пая H; онъ и замѣщаетъ эти 2 пая H, но такъ какъ, очевидно, одной частицы кислоты было-бы недостаточно въ данномъ случаѣ для образованія соли, то Ca и замѣщаетъ 2 пая H въ двухъ частицахъ такой кислоты, т. е. соль получается такого состава:

$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Ca \begin{matrix} -NO_3 \\ -NO_3 \end{matrix}.$$

Если возьмемъ теперь какую-либо кислоту, содержащую болѣе 1 пая H, то при дѣйствіи на нее такого двухэквивалентнаго металла можетъ получиться и кислая соль. Такъ, нормальный случай при дѣйствіи Ca на H_2SO_4 будетъ тотъ, что Ca замѣститъ сразу 2 пая H кислоты, образуя среднюю соль $CaSO_4$. Но иногда происходитъ и другое образованіе

соли, образование точно такое-же, какое мы видели при действии двухэквивалентного металла на кислоту, содержащую 1 пай H. Так, двухэквивалентный свинец Pb при действии на H_2SO_4 может образовать соль такого состава:

$$Pb - HSO_4$$
$$Pb - HSO_4.$$

Существуют кислоты, содержащие более 2 атомов H, напр., фосфорная кислота H_3PO_4. Такая кислота может давать 3 ряда солей: среднюю и две кислых: Na_3PO_4, Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4. Это свойство кислот давать несколько родов солей, нав. их „основностью". В зависимости от этого свойства кислоты подразделяются на одноосновные, двухосновные и т. д., причем степень основности кислоты определяется числом атомов H, способных замещаться металлом. Так, H_2SO_4 - двухосновна, H_3PO_4 - трехосновна и т. п. Казалось-бы, что и не стоит более распространяться об этом, что по количеству содержащегося H в кислоте можно прямо определить основность этой последней. Но, как оказывается, вопрос об основности той или другой кислоты не представляет-

ся столь простыми; они усложняются тем обстоятельством, что существуют кислоты, содержащия несколько паев H, и не все эти паи H могут замещаться металлом. Напр., в фосфористой кислоте H_3PO_3 только 2 пая H способны замещаться металлом; крайния степени замещения этой кислоты могут быть только типа: Na_2HPO_3 и NaH_2PO_3; соединения типа Na_3PO_3 эта кислота дать не может, и поэтому мы заключаем, что эта кислота, несмотря на 3 пая H, содержащіеся в ней, всего лишь двухосновна. Таких кислот вообще известно довольно много; напр., можно указать на одноосновную кислоту фосфорноватистую H_3PO_2. Но особенно много таких кислот между органическими кислотами; напр., в уксусной кислоте $C_2H_4O_2$ из 4-х паев H, только один способен замещаться металлом.

Таким образом мы видим, что количество содержащагося H в кислоте еще не обусловливает собою степени основности этой последней. В другой стороны, если H, находясь в одной и той же частице, обладает различными

свойствами, то мы должны заключить, что это зависит не отъ свойствъ H, а отъ его лишь положенія въ частицѣ. Положеніе это выяснено и опредѣлено, а именно: то-тъ H въ кислотахъ, который способенъ замѣщаться металломъ, не соединенъ прямо съ тѣмъ металлоидомъ, который содержится въ кислотѣ, напр., съ S, P, а черезъ посредство кислорода. Водородъ находится здѣсь въ соединеніи съ O въ видѣ одноатомной группы (OH), называемой „водянымъ остаткомъ" или „гидроксиломъ"; въ видѣ этого гидроксила H и присоединяется къ тому металлоиду, крый содержится въ кислотѣ.

Это существованіе въ кислотахъ гидроксиловъ доказывается довольно убѣдительно фактами. Въ виду недостатка времени, мы опустимъ эти факты, а ограничимся лишь тѣмъ, что скажемъ, что нѣкоторое указаніе на это можно видѣть изъ разсматриванія кислотъ очень простого состава. Такъ напр., строеніе хлорноватистой кислоты, исходя изъ правила объ атомности элементовъ, какъ мы уже видѣли, можетъ быть только такое:

Cl - O - H,

т. е. что в ней H не связан прямо с Cl, а через посредство O. Тоже самое замечаем мы и при рассмотрении других кислот неорганического состава. Вообще будем считать вполне обоснованным в науке, что „только те водороды кислородных кислот могут замещаться металлом, которые находятся в них в виде водных остатков."

Отсюда становится понятным, почему, напр., фосфористая кислота H_3PO_3 - двухосновна. Фосфор - пятиатомен, и из его этих 5 единиц сродства два насыщены полно кислородом, два - водным остатком, который есть одноатомная группа, ибо в ней одна единица кислородного сродства, а пятая единица сродства насыщена прямо водородом, который и не способен, вообще, выполнять на металлы.

$$O = P - OH$$
$$\quad\quad - OH$$
$$\quad\quad - H$$

Отсюда понятно также, что количество водных остатков в частице кислоты обусловливает собою степень ея основности. Напр., H_2SO_4 -

двухосновна, такъ какъ она содержитъ два водныхъ остатка:

$$S\begin{matrix}-O-OH\\-O-OH\end{matrix} = SO_2(OH)_2.$$

По аналогіи реакцій между кислотами и основаніями, по крайней мѣрѣ по аналогіи реакцій образованія солей тѣми и другими, принимается, что и въ основаніяхъ, также, какъ и въ кислотахъ, H, способный обмѣниваться на металлы, находится въ нихъ въ видѣ гидроксильной группы. Такъ, разсматривая основанія несложнаго состава: KOH, $NaOH$, мы опять на основаніи атомности элементовъ должны признать, что строеніе ихъ слѣдующее:

$$Na-O-H \quad \text{и} \quad K-O-H$$

По аналогіи принимаемъ, что и въ тѣхъ основаніяхъ, гдѣ этого прямо не видно, существуетъ такое-же распредѣленіе. Напр., гидратъ окиси кальція CaH_2O_2 долженъ имѣть слѣдующее строеніе:

$$Ca\begin{matrix}-O-H\\-O-H\end{matrix}$$

почему обыкновенно и пишутъ его химическую формулу т. о: $Ca(OH)_2$.

Такимъ образомъ гидроксилы существуютъ, какъ въ кислотахъ, такъ и въ основаніяхъ. Группа атомовъ въ частицѣ

кислоты, остающаяся в ней за вычетом гидроксила, нав. „радикалом" кислоты. Так, радикал серной кислоты $SO_2(HO)_2$, называемый также „сульфурилом", будет SO_2; радикал азотной кислоты $NO_2(OH)$, нав. „нитрозилом", будет NO_2.

Обратимся теперь опять к солям. Мы говорили уже, что соль представляет собою кислоту, в кот. H замещен металлом; так, гипотет.: HNO_3 и $NaNO_3$. Выделивши радикалы и в самой кислоте и в ея соли: $HONO_2$ и $NaONO_2$, мы заключаем, что в первом случае гипотет. соединение водного остатка с радикалом, а во втором - соединение замещенного остатка с тем-же радикалом. Это дает нам возможность объяснить то обстоятельство, почему лишь H, находящийся в виде водного остатка, может выделяться на металлы. Действительно, взяв, напр., фосфористую кислоту

$$O=P\begin{matrix}-OH\\-OH\\-H\end{matrix}$$

мы заключаем, что в двух гидроксильных группах содержится O, представляющий собою самый сильный металлоид. Но так как с одной стороны металлы к металлоидам имеют очень сильное сродство, а с другой - соединенный с гид-

роксѝлъ съ O водородъ представляетъ собою наименѣе энергичный металлъ, то всякій другой металлъ легко вытѣсняетъ его изъ гидроксильной группы, становясь самъ на его мѣсто. Наоборотъ, обмѣниваніе металловъ водорода, соединеннаго прямо съ фосфоромъ, представляется невозможнымъ въ виду того, что самъ P есть слабый металлоидъ.

Такое объясненіе даетъ намъ ключъ и къ объясненію другого факта, а именно, что кислоты, не содержащія кислорода, напр., HCl, тѣмъ не менѣе способны давать прямо съ металлами соли. Причина этого лежитъ въ томъ обстоятельствѣ, что, напр., Cl представляетъ собою такой-же почти сильный металлоидъ, какъ и O, и всякій металлъ съ одной стороны въ силу большого сродства къ этому энергичному металлоиду, а съ другой стороны въ силу того, что H- очень мало энергичный металлъ, легко вытѣсняетъ этотъ послѣдній изъ кислоты, образуя такимъ образомъ соль.

Разсмотримъ теперь еще одинъ разрядъ солей, такъ назыв. „основныхъ".

Если возьмемъ азотную кислоту: NO_2OH и ѣдкій натръ NaOH, то, разсматривая натровую соль азотной кислоты: $NaONO_2$,

мы замѣчали, что ее можно разсматривать, какъ кислоту, въ которой H замѣщенъ металломъ, или какъ основаніе, въ коемъ H замѣщенъ радикаломъ кислоты: NO_2.

Если смотрѣть на соль, какъ на основаніе, въ коемъ H замѣщенъ радикаломъ кислоты, то можно представить себѣ такой случай, что, напр., въ гидратѣ окиси двухъэквивалентнаго металла, положимъ мѣди: $Cu(OH)_2$ или

$$\begin{matrix} Cu-OH \\ Cu-OH \end{matrix}$$

могутъ замѣститься 2 пая H радикаломъ кислоты или только одинъ. Соль, получающаяся во второмъ изъ этихъ случаевъ, т. е.

$$Cu-O\begin{matrix}(NO_2) \\ -OH\end{matrix}$$

будетъ совершенно аналогична кислымъ солямъ, но только исходя изъ основанія. Соли такого типа наз. „основными", и названіе „основныя" является совершенно правильнымъ въ виду того, что соли эти сохранили еще основныя свойства. Такъ напр.,

$$Cu-O\begin{matrix}(NO_2) \\ -OH\end{matrix}$$

можетъ еще соединяться съ кислотами, и при дальнѣйшемъ дѣйствіи на нее азотной кислоты получается уже соль

средняя:

$$Cu - O(XO_2)$$

$$Cu - O(XO_2).$$

Сѣрный ангидридъ.

SO_3.

Сѣрный ангидридъ получается прямымъ соединеніемъ сѣрнистаго ангидрида SO_2 съ O подъ вліяніемъ губчатой платины. Для этого смѣсь хорошо высушенныхъ O и SO_2 пропускаютъ черезъ трубку, въ кото-рой помѣщается фарфоровая лодочка, напол-ненная порошкомъ платиновой черни. При нѣкой $t°$ соединенія не происходи-тъ, но при слабомъ накрѣваніи тотчасъ же замѣчается образованіе бѣлаго ды-ма, который есть ничто иное, какъ пары SO_3, соединяющіеся съ влагой воздуха и превращающіеся при этомъ въ нелету-чую сѣрную кислоту. Такимъ способо-мъ SO_3 и готовится теперь въ большихъ размѣрахъ въ техникѣ, гдѣ онъ нахо-дитъ себѣ примѣненіе при приготовле-ніи ализариновыхъ красокъ; только дорого стоющую платиновую черень на заводахъ замѣняютъ обыкновен-но асбестомъ или пемзой, слегка смо-

ми растворомъ солей платины и прокаленными.

SO_3 можно получить также изъ такъ называемой „нордгаузенской или дымящейся сѣрной кислоты" $H_2S_2O_7$, которую можно разсматривать, какъ растворъ SO_3 въ H_2SO_4. При осторожномъ нагрѣваніи этой кислоты, SO_3 изъ нея выдѣляется и собирается въ охлаждаемомъ пріемникѣ въ видѣ легкоплавкой бѣлой волокнистой массы.

Свойства. Сѣрный ангидридъ представляетъ собою при низкихъ tt°-твердое, бѣлое, волокнистое вещество, плавящееся при 16°, кипящее при 46°. Онъ обладаетъ большимъ сродствомъ къ водѣ, и этимъ обстоятельствомъ, а также его большою летучестью (46°) и. объясняется то, что онъ сильно дымитъ на воздухѣ. Сродство его къ водѣ столь велико, что при бросаніи его въ воду слышится сильное шипѣніе, какъ-бы отъ погруженія въ воду раскаленнаго желѣза.

Пиросѣрная кислота.

$H_2S_2O_7$.

Пиросѣрная кислота можетъ быть получена перекопкой желѣзнаго купороса

представляющаго собою сернокислую соль $FeSO_4$. Эта соль кристаллизуется съ 7 частицами воды, изъ коихъ при нагрѣваніи (100°) легко отдаетъ 6; послѣдняя же частица выдѣляется гораздо труднѣе, только при 300°, температурѣ близкой къ t° разложенія самого купороса.

Этотъ же послѣдній при дальнѣйшемъ накаливаніи разлагается по ур-ію:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3,$$

образуя Fe_2O_3 - окись желѣза, сѣрный и сѣрнистый ангидриды, и такъ какъ одновременно съ его разложеніемъ и, слѣд., съ выдѣленіемъ SO_3, происходитъ и выдѣленіе 7-ой частицы кристаллизаціонной воды, то въ результатѣ получается гидратъ H_2SO_4 и въ немъ растворенный SO_3, получается пиросѣрная кислота.

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7.$$

Такимъ образомъ долгое время и приготовлялась пиросѣрная кислота. Производство это было нѣкогда развито около Нордгаузена, почему получающаяся изъ желѣзнаго купороса сѣрная кислота и носитъ названіе „Нордгаузенской кислоты" или „настоящаго купороснаго масла". Она наз. также „дымящейся сѣрной кислотой", такъ какъ на воздухѣ дымитъ, выдѣляя SO_3. Въ настоящее

время $H_2S_2O_7$ готовится въ техникѣ пропусканіемъ SO_3 въ крѣпкую H_2SO_4.

Свойства. – Пиросѣрная кислота представляетъ собою густую, маслянистую жидкость, уд. в. 1,9, большею частью окрашенную въ бурый цвѣтъ отъ находящихся въ ней обугленныхъ частичекъ органической пыли. При нагрѣваніи она разлагается на H_2SO_4 и SO_3, такъ что ее можно было-бы разсматривать, какъ растворъ SO_3 въ H_2SO_4; но есть доводы, заставляющіе признать ее за гидратъ. Доводы эти слѣдующіе: во 1-хъ, при охлажденіи до 5° она застываетъ, образуя кристаллы опредѣленнаго состава $H_2S_2O_7$, и во 2-хъ, соли ея являются достаточно прочными; о прочности одной изъ нихъ $Na_2S_2O_7$ свидѣтельствуетъ между прочимъ тотъ фактъ, что она получается при накаливаніи кислыхъ солей сѣрной кислоты, напр., $NaHSO_4$.

$$2NaHSO_4 - H_2O = Na_2S_2O_7.$$

Производныя сѣрной и сѣрнистой кислотъ.

Производными данной химической соединенія этотъ гидратъ можно разсматривать, какъ происшедшій изъ 2 частицъ сѣрной кислоты черезъ выдѣленіе 1 частицы воды:

$$2H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7.$$

единения нав. всякія соединенія, получающія-ся изъ него черезъ замѣщеніе въ немъ одного элемента или цѣлой группы элементовъ другими элементами или группами. Такъ, соль есть производная кислоты, какъ получающаяся изъ нея черезъ замѣщеніе ея Металлами. Разсмотримъ производныя сѣрной и сѣрнистой кислотъ, и какъ наиболѣе интересныя ихъ галоидо-производныя.

Хлористый тионилъ.

$SOCl_2$

Если въ сѣрнистой кислотѣ $H_2SO_3 = SO\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ замѣщаются оба водныхъ остатка хлоромъ, то получается галоидо-производная этой кислоты $SOCl_2$, нав. „хлористымъ тиониломъ". Хлористый тионилъ можетъ быть полученъ при пропусканіи сухого сѣрнистаго газа черезъ пятихлористый фосфоръ:

$$PCl_5 + SO_2 = SOCl_2 + POCl_3$$

и представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ рѣзкимъ удушливымъ запахомъ, кипящую при 78°.

Хлористый сульфурилъ.

SO_2Cl_2

Если въ сѣрной кислотѣ $H_2SO_4 = SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ за-

лючаются оба водных остатка хлорис, то получается галоидопроизводная серной кислоты SO_2Cl_2 нав. „хлористым сульфурилом". Хлористый сульфурил может быть получен при действии PCl_5 на H_2SO_4:

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2HCl + 2POCl_3,$$

а также при действии прямых солнечных лучей на смесь равных объемов Cl и SO_2,

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

и представляет собою бесцветную жидкость с едким запахом, кипящую при 71° и слабо дымящуюся на воздухе.

— Для H_2SO_4 известна еще другая галоидопроизводная, представляющая собою кислоту, в кой лишь один гидроксил замещен хлором:

$$SO_2 \begin{matrix} -HO \\ -Cl \end{matrix};$$

она носит название: „хлоргидрат сульфурила".

Хлористые тионил и сульфурил представляют собою прилитры тел, полученных из кислородных кислот замещением в них водных остатков хлором. Такие тела носят общее название „хлор-ангидридов" тех кислот

из которых они происходят и играют в химии довольно видную роль. Самая замечательная их реакция – это реакция с водой, кой они равлагаются таким образом, что дают хлористый водород и соответствующую кислоту:

Так: $SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2HCl$.

$SOCl_2 + 2H_2O = SO\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2HCl$.

Водные остатки кислот можно замещать не только элементами, но и целой группой элементов. Так, напр., если в $H_2SO_4 = SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ заместить один водный остаток радикалом азотной кислоты NO_2, то получится тело состава:

$$SO_2\begin{matrix}-OH\\-NO_2\end{matrix},$$

представляющее собою известные нам камерные кристаллы. Образование этих кристаллов можно объяснить следующим образом. В том случае, когда воды достаточно, то происходит образование H_2SO_4 по ур-ию:

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

в случае же недостатка воды, т.е. когда именно образуются камерные кристаллы, ея не хватает для образования двух гидроксилов в H_2SO_4 и потому для образования одного гидроксила берет-

ся 0 одной частицы NO_2, переходящей при этом в NO, другая-же недостающая гидроксильная группа заимствуется NO_2, находящейся в извѣсткѣ. $-OH$

$$2SO_2 + H_2O + 3NO_2 = 2SO_2 - NO_2 + NO$$

Гидросѣрнистая кислота.

H_2SO_2.

Гидросѣрнистая кислота получается въ видѣ цинковой соли при дѣйствіи цинка (Zn) на водный растворъ сѣрнистаго ангидрида. Процессъ образованія при этомъ слагается изъ нѣсколькихъ реакцій.

1. Сѣрнистая кислота реагируетъ съ Zn, выдѣляя H и образуя цинковую соль:

$$H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + 2H$$

2. Водородъ, находясь въ состояніи выдѣленія, раскисляетъ H_2SO_3:

$$H_2SO_3 + 2H = H_2SO_2 + H_2O.$$

3. Образующаяся H_2SO_2 тотчасъ-же дѣйствуетъ на Zn:

$$H_2SO_2 + Zn = ZnSO_2 + H_2$$

Такимъ образомъ въ результатѣ получается смѣсь цинковыхъ солей сѣрнистой и гидросѣрнистой кислотъ. Изъ $ZnSO_2$ можно получить и свободную H_2SO_2, вытѣсняя ее щавелевой кислотой

(минеральными кислотами действовать нельзя, так как они H_2SO_2 разрушают.)

Свойства. Гипосернистая кислота представляет собою желтоватую жидкость с сильным запахом SO_2. Она одноосновна, весьма непрочна и, как и ея соли, обладает большим сродством к О, причем, окисляясь, она переходит сначала в H_2SO_3, а затем и в H_2SO_4. Это последнее свойство H_2SO_2 в связи с тем обстоятельством, что она способна обесцвечивать некоторыя органическія краски, окисляясь на счет их кислорода и разрушая т. о. растительные пигменты, утилизируется для опредѣленія количества свободнаго О, находящагося в водѣ. Если подкрасить воду индиго, а затем приливать осторожно H_2SO_2, то сначала обесцвечиванія наблюдаться не будет, т. к. приливаемая H_2SO_2 будет окисляться на счет свободнаго О, растворенаго в водѣ. Так будет до тѣх пор, пока весь растворенный О не будет израсходован, но затем следующая прилитая капля H_2SO_2 уже произведет моментальное обесцвечиваніе раствора. Зная количество потра-

ченной H_2SO_2, легко уже вычислить по реакции окисления:

$$H_2SO_2 + O = H_2SO_3$$

и количество O, потраченное на это окисление.

Сѣрноватистая кислота, $H_2S_2O_3$.

Сѣрноватистая кислота въ свободномъ состояніи неизвѣстна, но соли ея являются достаточно прочными. Изъ этихъ послѣднихъ наиболѣе замѣчательнаго является сѣрноватистокислый натрій $Na_2S_2O_3$, применяющійся въ техникѣ и образующійся при кипяченіи раствора натровой соли сѣрнистой кислоты съ сѣрой:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Соль эта употребляется во многихъ случаяхъ въ практикѣ, напр., въ фотографіи для растворенія хлористаго, бромистаго и іодистаго серебра, т. е. для удаленія ихъ изъ бумаги, подвергшейся уже дѣйствію солнечнаго свѣта.(x)

Сама сѣрноватистая кислота очень непрочна и потому, выдѣляясь при дѣйствіи,

---

(x) Фотографія основана на разложеніи галоидныхъ соединеній Ag подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, при чемъ, разлагаясь и выдѣляя металлическое Ag въ

напр., на раствор $Na_2S_2O_3$ в воду HCl существует лишь момент, а затем тотчас-же начинается разложение ея на S, SO_2 и H_2O:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O,$$

что внешним образом обнаруживается помутнением раствора от выделяющейся серы.

Что касается селена и теллура, то мы не будем останавливаться подробно на их кислородных соединениях, как вполне аналогичных кислородным соединениям серы. Так, они образуют кислоты: H_2SeO_4 - селеновую, H_2SeO_3 - селенистую, H_2TeO_4 - теллуровую и H_2TeO_3 - теллуристую, представляющия собою густыя, тяжкия жидкости с сильно выраженным кислотным характером.

мелкоразделенном виде, эти соединения чернеют. Поэтому, если фотографическую пластинку, на кот. подействовали в известных местах светом, обработать раствором $Na_2S_2O_3$, то эта последняя растворяет неизменное светом хлористое серебро, а рисунок, произведенный светом, остается и получается черным; т.о. рисунок фиксируется, закрепляется.

Группа азота.

К этой группе относятся следующие 5 элементов: азот ($N = 14$), фосфор ($P = 31$), мышьяк ($As = 75$), сурьма ($Sb = 120$) и висмут ($Bi = 208$). В этой группе также замечается постепенное изменение физических и химических свойств элементов в зависимости от их атомных весов. Так, N - газ, P - твердый металлоид, As и Sb - тела твердые с слабым металлическим блеском и, наконец, Bi не только по своему наружному виду представляет совершенный металл, обладающий даже ковкостью и лишь несколько хрупкий, но и в химическом отношении представляющий все свойства металла; так, он не дает уже соединений с H; окись его Bi_2O_3 есть основание и только в очень непостоянной окиси Bi_2O_5 замечаются кислотные свойства. На этом основании мы и рассмотрим Bi вместе с металлами.

Элементы группы азота характеризуются тем, что они, за исключением Bi, трехатомны и с H образуют газообразные соединения типа NH_3, хотя в некоторых соединениях эти элементы

являются как-бы с другою аполиностью, на что указывают, напр., соединения: N_2O_5, Bi_2O_5, PCl_5.

Азот.[1]

N = 14.

Азот представляет собою очень распространенный элемент; это видно из того, что он - составная часть атмосферного воздуха, часть самая значительная по количеству (ок. 4/5 по объему). Роль, кот. он играет в данном случае в природе, представляется весьма важной, что видно из следующего: в атмосфере кислорода животныя жить не могут, потому что O оказывает на организм животных сильное окисляющее действие, так сказать, сжигает его; азот - же ослабляет, умеряет это слишком энергичное действие кислорода.

Не смотря на то, что азот - элемент весьма индефферентный, тем не менее мы встречаем его присутствие почти во всех органических телах растител-

---

[1] Элементарная природа азота была установлена Лавуазье в 1787 г., кот. назвал его Azote. Назва-

нако и животнаго происхожденія, и это также указываетъ намъ на важное значеніе его въ природѣ.

Полученіе. Ближе всего, конечно, получить N изъ воздуха, что сдѣлать весьма легко, заставляя O воздуха соединиться съ какимъ-либо легко окисляющимся веществомъ, напр., съ фосфоромъ, мѣдью. Если на поверхность воды положимъ пробку, прикрѣпимъ на ней галочку съ P, зажжемъ этотъ послѣдній, а затѣмъ все закроемъ стекляннымъ колпакомъ, то воздухъ, находящійся подъ колоколомъ, лишится при горѣніи P всего своего O; подъ колоколомъ останется т. о. одинъ N, отчего вода въ колоколъ поднимется и наполнитъ $\frac{1}{5}$ часть этого послѣдняго.

Той-же цѣли, только гораздо удобнѣе и совершеннѣе, достигаютъ, пропуская воздухъ медленной струей черезъ накаленную фарфоровую трубку съ мѣдными опилками. Мѣдь при этомъ, соединяясь съ O воздуха, превращается въ окись мѣди, и изъ трубки выходитъ чистый N. — Существуетъ и еще одинъ весьма удобный способъ полученія чистаго N: путемъ

---

nie Nitrogenium отъ полученія кислотности того, что онъ входитъ въ составъ селитры (Nitrum).

разложения азотисто-аммиачной соли NH_4NO_2 (*), когда при накаливании разлагается на воду и азот.

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Свойства. – Азот есть безцветный газ, не имеющий ни запаха, ни вкуса. Плотность его = 0,97 (воздух = 1) или 14 (H = 1). Это есть газ малорастворимый в воде и других жидкостях, и трудно сжижаемый в безцветную жидкость, точка кипения кой под давлением 1 атмосферы = (–194°), а в пустоте (–214°).

По своему химическому характеру N представляет собою тело весьма индифферентное, трудно вступающее в химические реакции. Лишь с очень немногими телами он соединяется непосредственно; (**) большинство-же его соединений образуется только при особых условиях, напр., с O и H он соединяется при действии электрических искр и тихого разряда. Азот не поддерживает ни горения, ни дыхания; животные в нем задыхаются, но не по ядовитости его, а лишь вследствие отсутствия O, необходимого для дыхания.

(*) NH_4NO_2 есть соль азотистой кислоты HNO_2, H кой замещен группой (NH_4) – аммония.

(**) Эти немногие элементы: бор, титан и кремний.

Воздухъ.

Множество весьма тщательныхъ изслѣдованій указываютъ на то, что воздухъ представляетъ значительное постоянство своего состава: взятый на равныхъ широтахъ, на равныхъ высотахъ надъ поверхностью какъ материка, такъ и моря, словомъ въ равнообразнѣйшихъ мѣстахъ, онъ представляетъ весьма постоянное отношеніе между количествами O и N. Такое постоянство состава могло-бы привести къ заключенію, что воздухъ есть химическое соединеніе O и N, но это опровергается нижеслѣдующими соображеніями: 1) составъ воздуха не соотвѣтствуетъ эквивалентнымъ числамъ O и N; во 2-хъ, при смѣшеніи N и O не наблюдается ни поглощенія, ни выдѣленія тепла, что всегда бываетъ при химическомъ соединеніи; въ 3-хъ, воздухъ, растворенный въ какой-либо жидкости, напр., въ водѣ, и затѣмъ выдѣленный кипяченіемъ, имѣетъ другой составъ, чѣмъ атмосферный воздухъ, что объясняется неодинаковою растворимостью N и O; и, наконецъ, въ 4-хъ, свойства воздуха во всѣхъ отношеніяхъ суть средніе между свойствами составляющихъ его газовъ. Такъ, плотность

его = 1; если же сложить плотность N = 0,972, помноженную на объем его в воздухе = = 0,79, с плотностью O = 1,1, помноженною на 0,21, то получится как раз единица. Все это заставляет нас признать воздух за механическую смесь N и O.

Что же касается до наблюдаемой повсюду одинаковости состава воздуха, то это зависит от диффузии газов, т. е. способности их смешиваться, чему способствуют также постоянные воздушные течения, происходящие от неравномерного нагревания земной поверхности.

Весовой и объемный состав воздуха.

Весовой состав воздуха всего точнее можно определить по способу взвешивания, основанному на свойстве азота соединяться с O при нагревании. Для этого берется большой баллон, из кран выкачивают совершенно воздух, и соединяют его с трубкой, также медной воздуха и наполненной железными опилками. Вес трубки и баллона определяется заранее, после выкачивания из них воздуха. Трубку накаливают, а затем впускают в баллон медленной струей воздух, предва-

рительно очищенный отъ углекислаго
газа и паровъ воды пропусканіемъ его
черезъ приборы, содержащія сѣрную
кислоту и ѣдкое кали. Длинный слой
раскаленной мѣди въ трубкѣ погло-
щаетъ весь О проходящаго надъ нимъ
воздуха, и въ баллонѣ получится чис-
тый азотъ. По окончаніи этой операціи
взвѣшиваютъ баллонъ съ N и трубку
съ получившейся окисью мѣди, затѣмъ
выкачиваютъ изъ нихъ газъ и снова
взвѣшиваютъ. Тогда разность въ вѣсѣ
дастъ количество N; прибыль-же въ вѣ-
сѣ трубки покажетъ, сколько на это
количество N приходится кислорода.
Подобныя опредѣленія состава воздуха,
произведенныя Дюма и Бусенго, пока-
зали, что 100 в. ч. воздуха состоятъ изъ
77 в. ч. N, и 23 в. ч. О. Зная плотности N и
О, легко уже вычислить и объемный сос-
тавъ воздуха: въ среднемъ 100 об. воздуха
состоятъ въ круглыхъ числахъ изъ 79 об.
N и 21 об. О; или, округляя цифры еще
болѣе, можемъ сказать, что на 80 об. N
приходится 20 об. О, или на 4 об. N – 1 об. О.(*)

(*) По новѣйшимъ изслѣдованіямъ составъ возду-
ха слѣдующій:

по объему – 21 об. О – 78,06 N и 0,94 аргона
по вѣсу – 23,2 –"– – 75,5 –"– –"– 1,3 –"– –"–

Но кислородъ и азотъ представляютъ собою лишь главныя составныя части воздуха; кромѣ нихъ въ воздухѣ содержатся еще всегда: водяные пары, углекислота и незначительныя количества другихъ газообразныхъ и твердыхъ веществъ. Что касается до углекислоты, то ея содержаніе въ воздухѣ колеблется въ весьма широкихъ предѣлахъ: вдали отъ городовъ - ок. 3 частей на 10,000 ч. воздуха по объему, въ городахъ гораздо болѣе и, наконецъ, въ жилыхъ помѣщеніяхъ, гдѣ много ея образуется при горѣніи, дыханіи и т. п. процессахъ, содержаніе ея доходитъ до 0,5% и даже до 1%. Содержаніе въ воздухѣ водянаго пара (влажность воздуха) зависитъ отъ t° и другихъ условій. Среднее содержаніе его въ воздухѣ колеблется отъ 50% до 80%, принимая, что воздухъ, насыщенный водянымъ паромъ, содержитъ его 100. Кромѣ этихъ названныхъ постоянныхъ составныхъ частей воздуха въ немъ находятся еще въ весьма незначительныя количества случайныхъ примѣсей: амміака, какъ свободнаго, такъ и въ видѣ солей азотной и азотистой кислотъ, озонъ, перекись водорода, частицы различныхъ твердыхъ веществъ, зародыши микроскопическихъ низшихъ живот-

ных и растений, и, наконец, еще одна постоянная примесь, присутствие которой в воздухе открыто лишь очень недавно – аргон.

Аргон. Ar

Если через заключенную в эвдиометр смесь воздуха и избытка кислорода в присутствии раствора щелочи пропускать ряд электрических искр, то N соединяется мало по малу с O. Образующиеся окислы азота (NO_2) с парами воды дают азотную кислоту HNO_3, а эта последняя тотчас-же поглощается щелочью. Спустя некоторое время, если кислорода было взято достаточно, весь N воздуха перейдет в HNO_3, и по удалении кислорода из оставшейся при этом газа, получается еще газообразный остаток, занимающий около 1/100 части взятого первоначально воздуха. Это и есть аргон.

Свойства. – Аргон представляет собою бесцветный газ. Плотность его = ок. 19 ($H=1$), растворимость почти в 2,5 раза более растворимости азота. Он представляет собою тело хи-

---

(x) Открыт в 1895 г. лордом Рейлей и проф. Рамзай.

мически до такой степени индифферентное, (отчего и получило свое название „аргонъ"), что до сихъ поръ еще не удалось ввести его въ соединение ни съ однимъ изъ извѣстныхъ веществъ. Поэтому и его атомный вѣсъ, а, слѣд., и мѣсто среди другихъ элементовъ, не могли быть точно установлены.

Соединенія азота съ водородомъ.

Азотъ даетъ съ H нѣсколько соединеній: $N^{V}H_3$ - аммiакъ, N_2H_4 - гидридъ или гидразинъ и N_3H - азотисто-водородная кислота. Первыя два соединенія обладаютъ щелочнымъ характеромъ, послѣднее - кислотнымъ. Самое важное изъ нихъ - высшее водородное соединеніе - $N^{V}H_3$ - аммiакъ.

Аммiакъ.

NH_3.

Азотъ прямо не соединяется съ H, но при нѣкоторыхъ особыхъ условіяхъ, напр., подъ вліяніемъ тихаго электрическаго разряда или-же когда N и H находятся въ состояніи выдѣленія (in statu

nascendi) это соединение происходит и результатом его является аммиак NH_3.

Аммиак довольно распространен в природе, как свободный, так и в виде соединений: он находится в воздухе, в почве и в водах, покрывающих земную поверхность. Роль, кот он играет в природе, чрезвычайно важна: в виде его солей часто доставляется растениям тот азот, кот происходит от разрушения животных веществ; соли эти поглощаются почвою, окисляются в ней в азотную кислоту и при содействии воды переходят в растения. Этим объясняется между прочим то обстоятельство, что соли аммиака входят в состав искусственных удобрений. Немаловажную роль играет аммиак и в технике, и в обиходе - для лекарственных целей; в последнем случае часто употребляется его водный раствор, известный под названием „нашатырного спирта".

Свойства. - Аммиак есть бесцветный газ с сильным едким запахом. Плотность его = 8,5 (H=1) или 0,59 (возд.=1). В воде он растворяется очень об-

лько съ выдѣленіемъ значительнаго количества тепла (при об. t° 1 об. воды раств. ок. 760 об. газа, а при 0° - 1050 об.) почему его и нельзя собирать надъ водой, а или надъ ртутью, или-же въ опрокинутый сосудъ, пользуясь въ этомъ положеніи сжатаго его малою плотностью. При давленіи = 7 ат. или при охлажденіи до (-40°) амміакъ сжижается въ жидкость, застывающую при (-80°) въ кристаллы. Эта легкая сжижаемость NH_3 въ жидкость, поглощеніе огромнаго количества тепла при испареніи жидкаго NH_3 и большая растворимость NH_3 въ водѣ и послужили основаніемъ для устройства снаряда Карре для искуственнаго приготовленія льда (Рис. № 42). Снарядъ этотъ состоитъ изъ сосуда A, сдѣланнаго изъ толстаго кованаго желѣза, въ крый вливается насыщенный водный растворъ NH_3 и который соединяется трубкой b съ коническимъ сосудомъ F, также изъ кованаго желѣза; этотъ послѣдній снабженъ внутри цилиндрическимъ пространствомъ, предназначаемымъ для помѣщенія въ немъ полаго цилиндра D съ водою. Для приготовленія льда поступаютъ слѣд. образомъ. Сосудъ A наполняютъ кри-

вают до определенной t° (130°), ставя его на жаровню или помещая в горячую воду; вместо с тем сосуд F охлаждают. При нагревании насыщенного раствора NH_3, этот последний выделяется с небольшим количеством воды, скопляется в пространстве B сосуда F и повышает в нем давление до такой степени, что вытесняет в жидкость. Когда соберется достаточное количество жидкого NH_3, сосуд K снимают с жаровни и погружают в холодную воду. Тогда находящийся в сосуде A раствор, очень богатый уже аммиаком, начинает растворять пары NH_3, наполняющие весь снаряд; пространство разрежается и в приемнике начнется быстрое испарение жидкого NH_3; при этом происходит значительное понижение тепла и вода в сосуде D замерзает.

Что касается до химических свойств NH_3, то самым замечательным его свойством является способность прямо слагаться с кислотами, образуя соединения, обладающие всеми свойствами солей. Так, если впускать

въ баллонъ хорошо высушенные[1] NH_3 и HCl, то баллонъ моментально наполнится бѣлыми парами ихъ соединенія NH_4Cl – хлористаго аммонія или нашатыря.

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Подобныя-же соединенія даетъ NH_3 и съ кислотами.

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3.$$
$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4.$$

Амміачныя соли являются очень подобными какъ по виду, такъ и по множеству своихъ свойствъ, солямъ металлическимъ. Напр., $NaCl$ весьма сходенъ съ NH_4Cl не только по внѣшнему виду, но даже и по кристаллической формѣ, по способности растворяться въ водѣ, по своимъ химическимъ свойствамъ, напр., по отношенію къ кислотамъ:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$
$$NH_4Cl + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + HCl.$$

Нѣкоторая разница между амміач-

---

[1] Для высушиванія въ баллонѣ амміака можно воспользоваться KHO, такъ какъ ни H_2SO_4, ни $CaCl_2$ не годятся: H_2SO_4 соединяется съ NH_3, а съ $CaCl_2$ – амміакъ даетъ молекулярное соединеніе.

ными солями и солями металлическими наблюдается лишь въ отношеніи ихъ къ основаніямъ. Такъ, при дѣйствіи сильнаго основанія на NH_4Cl не получается гидрата NH_4HO:

$$NH_4Cl + KHO = KCl + NH_4HO,$$

а получается амміакъ и вода:

$$NH_4Cl + KHO = KCl + NH_3 + H_2O.$$

Но и эта разница, впрочемъ весьма не существенная, легко объясняется тѣмъ, что гидратъ NH_4HO представляетъ собою тѣло весьма непрочное, легко разлагающееся на NH_3 и H_2O.

$$NH_4HO = NH_3 + H_2O$$

Изъ всего сказаннаго мы видимъ, что ту роль, какую въ металлическихъ соляхъ играетъ металлъ, въ соляхъ аммиачныхъ играетъ группа NH_4, которая реагируетъ, какъ одноатомный металлъ. Поэтому за группой этой признаютъ металлическій характеръ и наз. ее „аммоніемъ", а соединенія, въ которыя она входитъ „аммоніевыми солями"; напр., NH_4Cl - хлористый аммоній и т. п. Такое отождествленіе группы NH_4 съ металлами пріобрѣтаетъ еще болѣе вѣроятности благодаря тому, что ртуть способна давать съ аммоніемъ „амальгаму" или „сортучку",

т. е. растворъ ея въ ртути совершенно такой-же, какой она образуетъ съ Na и др. металлами. Все отличіе амальгамы NH_4 отъ амальгамы, напр., Na состоитъ лишь въ ея непрочности: она легко разлагается на NH_3, H и ртуть. Допустивъ существованіе аммонія, мы можемъ разсматривать водный растворъ NH_3, какъ гидратъ аммонія NH_4HO, т. е. какъ химическое соединеніе NH_3 съ водой. Такой взглядъ подтверждается тѣмъ, что при растореніи NH_3 въ водѣ замѣчается отдѣленіе тепла; кромѣ того при низкихъ t° вода растворяетъ NH_3 почти въ такомъ же количествѣ, какое требуется формулой, т. е. на 18 в. ч. воды – 17 в. ч. NH_3. Этотъ гипотетическій гидратъ аммонія долженъ быть причисленъ къ сильнымъ основаніямъ; онъ проявляетъ сильную щелочную реакцію, отчего и нав. „ѣдкимъ амміакомъ" и способенъ вытѣснять многія металлическія основанія изъ ихъ солей.

При накаливаніи и при дѣйствіи электрическихъ искръ NH_3 разлагается на N и H. На воздухѣ онъ горѣть не способенъ, но въ атмосферѣ O горитъ, причемъ образуются: вода.

азота и больше или меньше количество окислов азота; смесь NH_3 с O даже сильно взрывает при зажигании.

Получение. - Как мы уже сказали выше, прямо N с H не соединяются. Но если оба они находятся в состоянии выделения, т.е когда атомы их еще не связаны в молекулы, то тогда соединение происходит. Такая реакция происходит при гнении органических, азотистых веществ, и это и есть главный источник образования NH_3 в природе. Гниение - есть весьма энергичная реакция разрушения сложного органического вещества, результатом коей являются вещества очень простого состава. Это упрощение вещества должно, очевидно, проходить через такой момент, когда N и H являются в виде атомов, и когда, стало, образуется NH_3. - Есть и другой источник образования NH_3. Это - процесс во многом сходный с процессом гниения, процесс сухой перегонки. Сухая перегонка состоит в том, что органические вещества, напр., дерево, подвергают сильному накаливанию в замкнутом пространстве, т.е. без

доступа воздуха. Такимъ процессомъ пользуются на огромныхъ газгольдерахъ въ большихъ городахъ для полученія свѣтильнаго газа изъ дерева, каменнаго угля и т. п. Образующійся при этомъ NH_3 считается вреднымъ примѣсью свѣтильнаго газа, почему послѣдній очищаютъ, пропуская его черезъ воду, растворяющую NH_3. Получающаяся-же при этомъ такъ наз. „газовая вода" и служитъ въ техникѣ для полученія амміачныхъ соединеній. Для этого, такъ какъ кромѣ NH_3 она содержитъ еще и много другихъ веществъ, ее насыщаютъ HCl, при чемъ переводятъ NH_3 въ NH_4Cl; этотъ послѣдній летучъ и потомъ, выпаривая жидкость, его легко получить свободнымъ отъ другихъ примѣсей, а дѣйствуя на него гашеною известью при нагрѣваніи и получаютъ чистый NH_3:

$$2NH_4Cl + Ca(HO)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Гидроксиламинъ.

NH_3O.

Гидроксиламинъ можно разсматривать, какъ NH_3, въ которомъ 1 атомъ H замѣщенъ гидроксиломъ:

$$NH_3O = N\overset{H}{\underset{HO}{-}} = NH_2(OH).$$

и такъ какъ тѣла, содержащія остатокъ NH_2 нав. „аминами", то отсюда и произошло названіе „гидроксиламинъ".

Гидроксиламинъ образуется при пропусканіи окиси азота NO въ смѣсь олова и соляной кислоты, т.е. при возстановленіи окиси азота водородомъ въ моментъ выдѣленія. Впрочемъ при этомъ не получается свободный гидроксиламинъ, т.к. онъ тотчасъ-же соединяется съ избыткомъ HCl и образуетъ хлористоводородное соединеніе NH_4ClO, т.е. какъ-бы окисленный нашатырь.

Подобно NH_3, гидроксиламинъ представляетъ собою основаніе, способное давать съ кислотами соли. Но соли эти образуются не черезъ замѣщеніе, а прямымъ сложеніемъ (безъ выдѣленія воды), что легко видѣть изъ состава соли: NH_3OHCl.

Свободный гидроксиламинъ полученъ былъ лишь въ недавнее время Лобри-де-Брюинемъ (1891г.). Онъ представляетъ собою твердое кристаллическое вещество безъ цвѣта и запаха, являющееся достаточно прочнымъ лишь въ водныхъ растворахъ.

Діамидъ или гидразинъ.

N_2H_4.

Діамидъ представляетъ собою NH_3, въ

кромѣ 1 пай H замѣщенъ аминной группой NH_2, или его можно разсматривать, какъ двѣ аминныя группы NH_2, соединенныя одинимъ сродствомъ:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = N_2H_4.$$

Приготовленіе его пояснить довольно затруднительно, т. к. онъ получается черезъ посредство органическихъ кислотъ, и потому остановливаться на этомъ мы не будемъ. Скажемъ, лишь, что онъ представляетъ собою вещество съ очень сильными основными свойствами (разъѣдаетъ стекло, каучукъ), съ кислотами даетъ соли и по своимъ производнымъ имѣетъ значеніе въ органической химіи.

Азотисто-водородная кислота.

N_3H.

Азотисто-водородная кислота представляетъ собою очень сильную кислоту, и даже сильно разбавленная водою она растворяетъ многіе металлы, напр., Zn, Cu, причемъ выдѣляется H и образуются соли N_3H. Этимъ ея сильныя кислотныя свойства представляются крайне интересными, а именно: всѣ соединенія N съ H суть сильныя основанія и сильныя ве-

го эти основныя свойства выражены въ гидразинѣ, между тѣмъ N_3H есть соединеніе кислотное, приближающееся по силѣ и свойствамъ къ кислотамъ галоидовымъ.(*)

Первоначально N_3H была получена путемъ очень сложныхъ реакцій изъ области органической химіи и лишь въ 1892 г. Вилліусъ получилъ ее легкимъ простымъ путемъ. – Водородъ аміака можетъ быть замѣщенъ электрическимъ металломъ, напр. Na, причемъ получается амидъ натрія NH_2Na. Вещество это получается накаливаніемъ Na въ струѣ NH_3 и представляетъ собою твердое вещество, способное къ нѣкоторымъ окисламъ азота, напр., къ закиси азота N_2O реагировать при нагрѣваніи съ образованіемъ NaN_3; изъ этой-же послѣдней легко уже получить свободную N_3H, вытѣсняя ее какой-либо кислотой, напр., HCl.

$$NaN_3 + HCl = NaCl + N_3H.$$

Свойства. Азотисто-водородная кислота представляетъ собою газообразное безцвѣтное вещество, сильно дымящееся на воздѣ-

---

(*) N_3H открыта лишь въ недавнее время (Курціусъ. 1890 г.). Менделѣевъ-же еще ранѣе предсказалъ, что если получено будетъ вещество такого состава, то это будетъ вещество кислотнаго характера.

хъ; она обильно растворяется въ водѣ, причемъ при перекопкѣ раствора въ пріемникѣ получается кислота опредѣленнаго состава. Какъ сама N_3H, такъ и ея соли обладаютъ сильными взрывчатыми свойствами; особенно-же сильный взрывъ даетъ ея серебряная соль, о чемъ можно заключить изъ слѣдующаго: 2 миллиграмма ея помѣщались на желѣзную пластинку, и послѣ взрыва эта послѣдняя оказывалась пробитой.

Соединенія азота съ кислородомъ.

148

Съ кислородомъ азотъ даетъ цѣлый рядъ оксидовъ:

N_2O – закись азота.
NO – окись азота
N_2O_3 – азотистый ангидридъ.
N_2O_4 или NO_2 – двуокись азота
N_2O_5 – азотный ангидридъ
N_2O_7 – надазотный ангидридъ, еще мало изслѣдованный.

Изъ этихъ оксидовъ: N_2O, N_2O_3, N_2O_5 имѣютъ соотвѣтствующіе гидраты:

$N_2O + H_2O = 2HNO$ – азотноватистая кислота

$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$ – азотистая –

$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$ – азотная –

для NO и NO_2 соотвѣтствующихъ гидратовъ не существуетъ; такъ что, если для сравнительности напишемъ составъ окиси азота N_2O_2, то можемъ сказать, что тѣ окислы, кры содержатъ четное число паевъ O, не имѣютъ соотвѣтствующихъ гидратовъ, содержащіе-же нечетное число паевъ O- имѣютъ.

Всѣ вышеименованные окислы азота тѣсно связаны между собою взаимными превращеніями. Такъ, всѣ низшіе окислы, присоединяя O, могутъ переходить при различныхъ условіяхъ и съ большею или меньшею легкостью въ высшіе, принимая въ сухомъ O, окисленіе однако не можетъ идти далѣе образованія NO_2; но NO_2 съ водой даетъ азотную и азотистую кислоты, и т. о. въ присутствіи воды низшіе окислы азота могутъ превращаться въ высшій водный окисель- HNO_3.

Обратный переходъ HNO_3 въ низшіе окислы совершается еще легче: всѣ тѣла, способныя соединяться съ O, напр., металлы возстановляютъ HNO_3, отнимая отъ нея часть O, и переводятъ ее въ низшіе окислы.

Поэтому HNO_3 можетъ считаться главнымъ представителемъ кислородныхъ соединеній азота. Она одна въ своихъ соеди-

пеніяхъ встрѣчается довольно часто въ природѣ и изъ нея уже получаются всѣ другія соединенія азота, содержащія въ своемъ составѣ кислородъ. Такъ какъ кромѣ того она имѣетъ много приложеній въ практикѣ, то на изученіи ея свойствъ мы и остановимся подробнѣе.

Азотная кислота.

HNO_3.

Азотъ съ кислородомъ не способенъ соединяться ни прямо, ни при накаливаніи; но подъ вліяніемъ электрическихъ искръ это соединеніе происходитъ, и превращеніемъ его является окись азота NO_2. Это и есть одинъ изъ источниковъ образованія азотной кислоты въ природѣ, такъ какъ во время грозы образуется NO_2, каковая съ водой способна образовать HNO_3. Эта послѣдняя частью вмѣстѣ съ дождемъ падаетъ на землю, частью соединяется съ NH_3, которыя какъ находящаяся постоянно въ воздухѣ, и уже въ видѣ азотнокислаго аммонія попадаетъ въ почву. Попадая-же въ почву, HNO_3 встрѣчаетъ въ ней основанія (или ихъ углекислыя соли) и превращается въ ихъ соли, почему она всегда встрѣчается въ

природѣ въ видѣ солей, которыя носятъ названіе „селитръ"(*), главнымъ образомъ въ видѣ „обыкновенной калійной селитры" KNO_3 и натровой - „чилійской или кубической селитры" $NaNO_3$. Эта послѣдняя цѣлыми пластами залегаетъ въ Перу, Чили, и она, какъ болѣе дешевая и служитъ въ практикѣ исключительно для полученія HNO_3.

Есть и другой путь образованія HNO_3 въ природѣ, это - гніеніе органическихъ азотистыхъ веществъ при доступѣ воздуха и въ присутствіи щелочей. Мы уже видѣли, что при гніеніи органическихъ веществъ образуется NH_3; но при этомъ же процессѣ можетъ образоваться и HNO_3, что зависитъ отъ условій, при какихъ происходитъ гніеніе. Въ томъ случаѣ, когда нѣтъ свободнаго доступа воздуха къ гніющей массѣ, окисленія, очевидно, происходить не можетъ, и въ такомъ случаѣ образуется NH_3; наоборотъ, при свободномъ доступѣ воздуха получается HNO_3. Это стоитъ въ зависимости отъ того обстоятельства, что при всякомъ процессѣ гніенія идутъ одновременно двѣ реакціи - окисленія и раскисленія.

(*) Селитра - испорченное „sal nitri".

и обѣ эти реакціи идутъ крайне энергично (до того энергично, что S выдѣляется въ видѣ кусочковъ.) Напр., ревультатомъ спиртового броженія являются: спиртъ и углекислота, причемъ углекислота есть продуктъ крайняго окисленія сахара, а спиртъ - крайняго его обезображиванія. Но такъ какъ реакція окисленія требуетъ O, то отсюда понятно, что ревультатъ процесса гніенія стоитъ въ зависимости отъ того, совершается-ли онъ при доступѣ или безъ доступа воздуха.

При искусственномъ полученіи селитры только подражаютъ природѣ. Для этого устраиваютъ такъ наз. „селитряницы", смѣшивая навозъ, извержения животныхъ и т. п. азотистыя вещества съ золой и известью и подвергая эту смѣсь въ кучахъ дѣйствію воздуха. Золу и известь въ данномъ случаѣ прибавляютъ потому что, какъ показалъ опытъ, если въ гніющемъ веществѣ присутствуетъ какое-либо соединеніе, способное связывать HNO_3 по мѣрѣ ея образованія, то это образованіе HNO_3 идетъ гораздо энергичнѣе. Возможно-же полнаго доступа воздуха достигаютъ тѣмъ, что массу кучи перемѣшиваютъ съ хворостомъ и

через известные промежутки времени переворачивают, поливая жидкими, азот содержащими веществами. Когда можно уже быть уверенным, что процесс кончен, т. е. весь азот органического вещества окислился в HNO_3, и эта последняя соединилась с известью, тогда выщелачивают водою образовавшуюся известковую селитру $Ca(NO_3)_2$, хорошо растворимую в воде, и действуют на нее поташем:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KNO_3,$$

причем получается нерастворимая углекальциева соль $CaCO_3$ и растворимая KNO_3; эту последнюю извлекают из раствора, очищают кристаллизацией и пускают в продажу.

В последнее время применение селитряницу сократилось, так как открыты громадные залежи натровой селитры в Перу. Но натровая селитра не годится для приготовления пороха, одного из главных вообще применений селитры, т. к. на воздухе она сырреет. Поэтому ее переводят в калийную селитру, как менее гигроскопическую, обработывая раствор ея хлористым калием:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Получение. — В технике для получе-

ния HNO_3 нагревают чилийскую селитру со серной кислотой в стеклянных или чугунных ретортах.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

При этом, как видно из ур-ия, в H_2SO_4 замещается только один пай H металлом и образуется кислая соль; другой-же пай H может быть замещен только при сильном нагревании, при котором HNO_3 уже частью разлагается на воду, кислород и низшие окислы азота. Поэтому операцию ведут, действуя на селитру избытком H_2SO_4 и при слабом нагревании.

Получаемая этим путем HNO_3 не чиста в силу того, что $NaNO_3$, как плохо растворимую в воде, трудно кристаллизацией очистить от примесей; поэтому для получения чистой HNO_3 берут KNO_3, кот. легче приготовить чистой, благодаря значительной разности коэффициентов растворимости в холодной и горячей воде. Получающаяся при этом HNO_3 содержит в виде примесей только окислы азота, образовавшиеся от разложения части HNO_3, и воду. Воду можно удалить, перегоняя HNO_3 с крепкой H_2SO_4, окислы-же азота пропусканием в течение некото-

рако времени окисло углекислого газа, который механически эти окислы удаляет.

Свойства. Азотная кислота есть бесцветная жидкость, несколько дымящаяся на воздухе, уд. в. 1,54 при 0°, кипящая при 86° и застывающая при (-40°) в кристаллическую массу. Она обладает сильным сродством к воде, так что при смешивании ея с водой, масса жидкости равогревается, но это сродство ея менее сродства H_2SO_4 к воде. При переходе ея раствора в воду замечается любопытное явление: раствор закипает при 86°, но затем точка кипения начинает все повышаться, пока t° не достигнет 123°; при этой t° переходятся раствор, содержащий ок. 70% HNO_3 и соответствующий гидрату $2HNO_3 . 3H_2O$, уд. в. 1,41.

Основное свойство HNO_3 состоит в том, что она легко при нагревании и под действием света частью разлагается выделяя O, H_2O и окислы азота, которые окрашивают ее в бурый цвет (красная дымящаяся HNO_3)

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O$$

Вследствии такой легкой разлагаемости, HNO_3 обладает в сильной степени способностью окислять разлагая тела,

т. е. отнимать отъ него свой O. Только нѣкоторые металлы, какъ золото, платина и ея спутники не дѣйствуютъ на HNO_3, большинство-же окисляются его; при этомъ образуется окись металла, которая, если она есть вещество основное, дѣйствуетъ на остальную массу HNO_3, такъ что въ результатѣ реакціи обыкновенно получается не окисель металла, а соотвѣтствующая ему соль HNO_3. Получающіяся соли металловъ растворяются въ остальной массѣ HNO_3, и потому то говорятъ, что „такой-то металлъ растворяется въ HNO_3". Металлы-же, окислы которыхъ не способны соединяться съ HNO_3, даютъ при реакціи съ него самый окисель, а не соль; такъ, при дѣйствіи HNO_3 на олово получается водная окись олова въ видѣ бѣлаго порошка.

Азотная кислота однооснóвна; всѣ соли ея растворимы въ водѣ, при нагрѣваніи легко разлагаются, выдѣляя часть O, почему при нагрѣваніи съ углемъ производятъ вспышку. Благодаря этому свойству, нѣкоторыя изъ нихъ имѣютъ обширное примѣненіе, напр., калійная селитра.

Что касается до дѣйствія HNO_3 на органическія вещества, то оно можетъ

быть двоякое, смотря по тому, происходитъ ли это дѣйствіе въ присутствіи воды или нѣтъ. Если вещество, на кое дѣйствуетъ HNO_3 - влажное или само она водная, то въ такомъ случаѣ она дѣйствуетъ сильно разрушающимъ образомъ на органическія вещества: на кожѣ она оставляетъ желтыя пятна, проникаетъ раны, разъѣдая совершенно ткань тѣла. Крѣпкая-же HNO_3 на органическія вещества дѣйствуетъ т.о, что или H ихъ замѣщаетъ группой NO_2, или-же она образуетъ съ ними солеобразныя соединенія. Происходящія при этомъ тѣла называются „нитросоединеніями", и многія изъ нихъ обладаютъ въ высшей степени сильною взрывчатою способностью. Такъ, при дѣйствіи HNO_3 на хлопчатую бумагу получается такъ наз. „хлопчато-бумажный порохъ" или „пироксилинъ"; при обработкѣ его глицерина - „нитроглицеринъ", очень сильное взрывчатое вещество. Поэтому въ практикѣ HNO_3 имѣетъ громадное применение при производствѣ разныхъ взрывчатыхъ веществъ, а также сѣрной кислоты, анилиновыхъ красокъ и пр.

Азотный ангидрид.

N_2O_5

Азотный ангидрид может быть получен при действии фосфорного ангидрида P_2O_5 на холодную HNO_3:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

(мета)

Он представляет собою бесцветное, кристаллическое вещество, плавящееся ок. 30° и переходящее около 47°, причем при переходе часть его уже разлагается. В воде N_2O_5 соединяется весьма жадно, образуя HNO_3.

Закись азота.

N_2O.

Обыкновенный способ получения закиси азота состоит в разложении накаливанием (200-300°) азотноаммиачной соли:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Свойства. – Закись азота есть бесцветный газ без запаха со сладковатым вкусом, уд. в. 22 ($H=1$) или 1,52 (возд. = 1). Он легко растворяется в воде, образуя азотноватистую кислоту HNO, весьма непостоянную и даже в водном растворе легко разлагающуюся на N_2O и воду.

При давлении 30 атм. при 0° или при

охлаждении до (-92°) закись азота сгущается в бесцветную жидкость, при испарении кроме на воздухе t° поднимается до (-100°) и при испарении под колоколом воздушного насоса до (-140°); это объясняет нам то обстоятельство, что при участии N_2O впервые были открыты He, O и другие постоянные газы. Закись азота хорошо поддерживает горение: тлеющая лучина воспламеняется в ней, как в кислороде. Это объясняется тем, что при накаливании N_2O легко разлагается на N и O, причем получается газовая смесь, состоящая приблизительно из 28 в. ч. N и 16 в. ч. O, т. е. смесь, более богатая кислородом, нежели воздух. При вдыхании в небольшом количестве закись азота производит род опьянения, сообщает веселое и приятное настроение, откуда и произошло название этого соединения: „веселящий газ"; но при вдыхании в большом количестве она производит бесчувственное состояние, действует анестезирующим образом, как и хлороформ, и благодаря этому применяется в медицине, при операциях.

Окись азота.

NO.

Окись азота образуется при раскислении HNO_3 медью, причем реакция идет при обыкновенной t°:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

HNO_3 при этом берется разбавленная, так как, если взять кислоту крепкую, то образуются и другие степени окисления азота. Второго от этих примесей легко избавиться, пользуясь свойством NO растворяться в железном купоросе, который способен растворять только эту степень окисления азота и при нагревании легко ее отдавать.

Свойства. – Окись азота есть бесцветный газ, без вкуса и запаха, уд. в. 15 ($H=1$) или 1,038 (возд. = 1), ог. мало растворимый в воде и трудно (104 ат.) сжижаемый в жидкость. Характерное свойство ея то, что она способна прямо присоединять О воздуха, образуя высший окисел – двуокись азота или азотноватый ангидрид NO_2 – газообразное тело бурого цвета:

$$NO + O = NO_2,$$

почему при приготовлении NO сперва по-

являются въ приборѣ бурые пары NO_2, образовавшіеся NO и кислородомъ воздуха, находящагося въ приборѣ, и лишь послѣ того, какъ весь воздухъ изъ прибора будетъ вытѣсненъ, эти бурые пары исчезаютъ. При накаливаніи окись азота, какъ и N_2O, разлагается, почему многія тѣла въ ней горятъ; такъ, зажженный фосфоръ продолжаетъ горѣть ярко въ NO, но сера и уголь въ ней тухнутъ. Это зависитъ отъ того, что тепла, развиваемаго горѣніемъ этихъ двухъ послѣднихъ тѣлъ, недостаточно для окончательнаго разложенія NO, тогда какъ тепло, развиваемое горѣніемъ фосфора, производитъ это разложеніе.

Азотноватый и азотистый ангидриды.

NO_2 и N_2O_3.

Оба эти окисла азота при об. t° представляютъ собою газы темнокраснаго цвѣта. Образуются они оба при одинаковыхъ условіяхъ и легко другъ въ друга переходятъ, почему на практикѣ почти всегда приходится имѣть около съ смѣсью этихъ двухъ газовъ.

Напр., если пропускать черезъ нагрѣтую трубку смѣсь окиси азота и азот-

новатого ангидрида, то они соединяются между собой, образуя азотистый ангидрид:

$$NO + NO_2 = N_2O_3.$$

С другой стороны N_2O_3 при нагревании присоединяет еще O и превращается в азотноватый ангидрид.

$$N_2O_3 + O = 2NO_2.$$

Наконец, окись азота NO, окисляясь, дает то NO_2, то N_2O_3.

Азотистый ангидрид.

N_2O_3.

Азотистый ангидрид образуется из HNO_3 при нагревании ея с крахмалом, сахаром, мышьяковистым ангидридом (As_2O_3) и другими веществами, способными легко окисляться. Выдѣляющійся N_2O_3 сгущается в пріемникѣ (ниже $-10°$) в темносиний жидкость, кипящую при $(-2°)$; онъ очень непостоянен и уже при $t°$ около $0°$ распадается на $NO + NO_2$. С водой онъ образуетъ азотистую кислоту:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2;$$

эта послѣдняя также весьма непрочна и в свободномъ состояніи неизвѣстна, хотя соли ея и являются достаточно

прогнывши (KNO_2).

Азотноватый ангидрид.

NO_2.

Азотноватый ангидрид или двуокись азота NO_2 образуется при разложении HNO_3 нагреванием и при восстановлении ея различными веществами (крахмал). Более чистый он получается при соединении на холоду окиси азота NO с избытком O или при разложении нагреванием азотносвинцовой соли:

$$Pb(NO_3)_2 = 2NO_2 + PbO + O.$$

Свойства. – Азотноватый ангидрид представляет собою красновато-желтую жидкость, кипящую при ($+22°$) и застывающую при ($-9°$) в почти бесцветную кристаллическую массу. При нагревании ея отделяются пары азотноватого ангидрида, окрашенные в красно-бурый цвет, который с повышением $t°$, особенно же выше $50°$, становится все гуще и гуще. Такое изменение цвета, как мы уже говорили об этом в начале курса, находит себе объяснение в том, что при низких $tt°$, азотноватый ангидрид имеет сос-

тавъ N_2O_4, при высшихъ-же, начиная съ 0°, онъ диссоціируетъ, распадаясь на частицы болѣе простого состава NO_2, и при 135° эта диссоціація является полною.

Азотноватый ангидридъ изъ всѣхъ окисловъ азота обладаетъ наибольшею прочностью относительно дѣйствія жара: при 500° онъ еще не разлагается. Окислительное дѣйствіе его обусловливается присутствіемъ воды, причемъ это дѣйствіе воды на него весьма различно, смотря по t°; если t° обыкновенная, то при этомъ образуется окись азота и азотная кислота:

$$3NO_2 + H_2O = NO + 2HNO_3.$$

Царская водка.

Царская водка не представляетъ собою химическаго соединенія, а есть смѣсь 1ч. азотной кислоты съ 2-3ч. крѣпкой соляной. Это есть жидкость темножелтаго цвѣта, выдѣляющая ѣдкіе газы и обладающая способностью растворять такъ наз. благородные металлы: золото, платину и ея спутниковъ(x), что объясняется слѣдующимъ образомъ: HNO_3 при нагрѣваніи окисляетъ HCl, причемъ образуются

хлорокись азота $NOCl$, вода и свободный хлор; (xx) этот же послѣдній, находясь въ состояніи выдѣленія, дѣйствуетъ на благородные металлы, давая ихъ растворимыя соединенія; кромѣ того образующаяся хлорокись азота $NOCl$ представляетъ собою летучее вещество, легко распадающееся съ выдѣленіемъ свободнаго Cl, который, находясь in statu nascendi, еще болѣе усиливаетъ дѣйствіе царской водки.

Соединенія азота съ галлоидами

Азотъ способенъ косвеннымъ путемъ давать соединенія со всѣми галлоидами. Соединенія эти составлены по тому-же типу, какъ и NH_3, и представляютъ собою крайне непрочныя, взрывчатыя вещества. Изъ нихъ лучше всего извѣстны хлористый и іодистый азотъ: NCl_3 и NJ_3.

(x) Отсюда и ея названіе: „царская водка" (aqua regis), данное ей алхимиками въ силу царя металловъ-золота, которое она растворяетъ.

(xx)

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O.$$

Хлористый азотъ.

NCl_3.

Хлористый азотъ образуется при пропусканіи хлора черезъ теплый насыщенный растворъ нашатыря:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl.$$

При этомъ выдѣляются тяжелыя маслянистыя капли NCl_3, которыя, собравшись, образуютъ маслянистую жидкость желтоватаго цвѣта съ весьма острымъ запахомъ, уд. в. 1,65.

NCl_3 представляетъ собою сильно взрывчатое вещество, взрывающее не только при нагрѣваніи, но даже при соприкосновеніи со многими тѣлами, напр., съ фосфоромъ, терпентинымъ масломъ и др.(*)

Іодистый азотъ.

NJ_3.

Іодистый азотъ образуется черезъ за-

(*) Открывшій это вещество химикъ Дюлонгъ хотѣлъ перенести его въ реторту и отъ поѣдавшаго взрыва потерялъ глазъ и нѣсколько пальцевъ; ожоги отъ взрыва этого же вещества былъ сильно раненъ Дэви.

лученіе Амміака іодомъ, для чего смѣшиваютъ нѣсколько крѣпкіе растворы NH_3 и спиртового раствора іода.

$$NH_3 + 6J = 3HJ + NJ_3$$

NJ_3 при этомъ выдѣляется въ видѣ чернаго порошка. Будучи влажнымъ этотъ порошокъ не взрываетъ, но въ сухомъ состояніи взрывчатость его столь велика, что его невозможно даже сохранить, такъ какъ достаточно одного прикосновенія пыли или твердаго тѣла, напр., бородки пера, чтобы произошелъ сильный взрывъ.

Фосфоръ.

$P = 31$.

Фосфоръ представляетъ собою элементъ, весьма распространенный въ природѣ, но, вслѣдствіе его большого сродства къ О, не встрѣчающійся въ свободномъ состояніи, а почти всегда въ видѣ солей фосфорной кислоты. Въ такомъ именно видѣ онъ находится въ почвѣ, а также въ видѣ отдѣльныхъ минераловъ - фосфоритовъ, апатитовъ и др. Содержаніе его въ почвѣ, хотя и очень мало, тѣмъ не менѣе оно играетъ весьма важную роль, вліяя на плодородіе

почвы. Растения вытягивают фосфорные соединения, содержащиеся в почве, а затем эти последние вместе с растениями попадают в организмы животных, где служат с одной стороны для образования костей, а с другой - первичного вещества, напр., вещества мозга.(*) Излишек фосфора, попавшего с пищей в организм, а также фосфор, содержащийся в отработавшем мозговом веществе, выделяется затем организмом в моче. При прокаливании остатка от испарения мочи фосфор и был извлечен в первый раз Брандтом в 1671 г., и лишь впоследствии Шееле удалось получить его из костей (1771 г.). В настоящее время весь получаемый фосфор готовится преимущественно из этого последнего материала. В костях он содержится в виде фосфорно-кислой извести $Ca_3(PO_4)_2$, получающейся через замещение

(*) По замечанию Молешотта: „процентное содержание фосфора в мозгу животного стоит прямое соотношение с местом, занимаемым этим животным в ряду других животных по его интеллектуальным способностям".

Н трехосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 двухэквивалентным кальцием Ca. Соль эта откладается в костях в форме палочек, снабженных на концах крючками, переплетающимися между собою и образующими твердый остов костей; пространство же между этими палочками пронизается особым органическим азотистым веществом, дающим клей, и называемым „оссеином". В тех случаях, когда при переработке костей желают воспользоваться и клеем, то обливают кости соляной кислотой, растворяющей $Ca_3(PO_4)_2$, но не действующей на клей. Для этого употребляют обыкновенно слабую (2%) HCl, причем в раствор получается $CaCl_2$ и кислая фосфорнокальциевая соль:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2$$

Если же клеем пренебрегают, то кости, предварительно измельченные, обжигают в шахтных печах, причем оссеин разрушается и остается одна минеральная часть костей, содержащая ок. 90% $Ca_3(PO_4)_2$, смешанной с небольшим количеством других солей Ca, Mg и др. Массу эту обрабатывают сперва соляной кислотой, кот. превращает среднюю фосфорнокальциевую соль $Ca_3(PO_4)_2$ в растворимую кис-

кислую $CaH_4(PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

При этомъ такъ какъ нерастворимая сѣрнокислая известковая соль $CaSO_4$ (гипсъ) получается въ осадкѣ, то при испареніи остается одна лишь кислая фосфорнокислая известковая соль. Изъ этой послѣдней уже и получается свободный фосфоръ накаливаніемъ ея съ углемъ до бѣлокальнаго жара, причемъ происходитъ слѣдующее: кислая соль $CaH_4(PO_4)_2$ при сильномъ накаливаніи отдаетъ часть содержащейся въ ней фосфорной кислоты и переходитъ вновь въ соль среднюю $Ca_3(PO_4)_2$. Фосфорная-же кислота возстановляется при этомъ углемъ, образуя свободный фосфоръ.(x)

Такъ какъ этотъ послѣдній уже ок. 40° превращается въ жидкость, то онъ стекаетъ на дно холодильника въ жидкую массу, края подъ водой-же разливается въ формы и въ видѣ палочекъ поступаетъ въ продажу. Это и есть обыкновенный или желтый фосфоръ.

Свойства. – Обыкновенный или желтый фосфоръ представляетъ собою прозрачное,

---

(x) $CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$

$3Ca(PO_3)_2 + 10C = 4P + 10CO + Ca_3(PO_4)_2$.

воскообразное, почти бесцветное вещество, в воде совершенно нерастворимое, легко воспламеняющееся в своем внешнем виде и свойствах от действия света, нагревания и различных веществ. Он кристаллизуется в правильной системе и весьма легко растворяется в сероуглероде, чем весьма отходит от серы. Уд. в. его = 1,83. Он плавится при 44°, кипит в отсутствии кислорода при 290°, но испаряется и при об. t°. На воздухе он весьма легко окисляется, причем замечается характерный запах (озона) и выделение белого дыма. В темноте фосфор светится, что объясняется его летучестью; свечение это наблюдается только в тех случаях, когда P соединяется в газах, содержащих кислород, причем замечателен тот факт, что в чистом O свечения также не наблюдается. Это возможно объяснить следующим образом: в воздухе или в разреженном O частицы P при его окислении отделяются в виде паров от всей массы P, почему тепло, развивающееся при их окислении, всецело идет на их же накаливание; результатом этого и является свечение. В чистом же O окисление идет настолько

быстро, что частицы P окисляются, не успевъ еще отдѣлиться отъ всей массы куска P; поэтому тепло, развивающееся при ихъ окисленіи, передается всему куску, т. е. значительно большей массѣ и свѣтового эффекта не наблюдается.

Фосфоръ весьма легко воспламеняется, почему при обращеніи съ нимъ требуется осторожность. Эта легкая его воспламеняемость и обусловливаетъ нѣкоторыя его приложенія, напр., для приготовленія обыкновенныхъ спичекъ. Особенно легко воспламеняется P, находящійся въ мелкораздробленномъ состояніи, что легко видѣть изъ слѣдующаго опыта: если опустить полоску бумаги въ растворъ P въ сѣроуглеродѣ (CS_2), то по испареніи CS_2 фосфоръ остается на бумагѣ въ мелкораздробленномъ состояніи и тотчасъ-же загорается.

Фосфоръ принадлежитъ къ сильнымъ сильнымъ ядамъ: количества его, находящагося въ одной спичечной головкѣ, достаточно уже для того, чтобы произвести отравленіе, причемъ онъ являясь ядовитымъ и попадая въ желудокъ, и попадая въ кровь.[a]

---

[a] Отравленіе, причиняемое фосфоромъ, обще-

Существует другая аллотропическая модификация фосфора - „красный фосфор", нав. иногда также „аморфным", так как в нем не видно кристаллического сложения. Это видоизменение Р образуется уже отчасти тогда, когда обыкновенный Р находится долго под влиянием света; обыкновенно-же его получают из обыкновенного Р нагреванием последняго в закрытом сосуде, из кот. предварительно выкачен воздух, до t° несколько меньшей t° его кипения (230-270°).

По свойствам своим красный Р резко отличается от обыкновенного. Это есть порошкообразное, непрозрачное вещество красно-бураго цвета, уд. в. 2,14, нерастворяющееся в CS_2 и других маслообразных жидкостях, неядовитое и обладающее гораздо меньшей химической энергией в сравнении с обыкновенным Р.

ловливается тем, что он, действуя на сердце, печень и т. д., перерождает ткани этих органов: ткань превращается при этом в почти совершенно иное, - жировое вещество, что, конечно, влечет за собою разрушение всего организма.

Так, обыкновенный P на воздухе окисляется очень скоро, красный-же не окисляется вовсе при об. t°, отчего он и не светится в темноте. На причину разницы в свойствах этих двух модификаций P указывает нам большая плотность красного P (2,14) в сравнении с плотностью P обыкновенного (1,83): очевидно, здесь мы имеем дело с фактом уплотнения частицы. На это указывают нам и термохимические данные относительно горения обоих видоизменений в кислороде. Хотя результат этого горения является один и тот-же продукт для обоих видоизменений, но количества развивающейся в том и другом случае теплоты различны: 1 гр. желтого P развивает при этом горении круглым числом 6000 малых калорий, а 1 гр. красного - 5000 м. к. Но если при горении красного P выделяется тепла на 1000 калорий менье против желтого, то, след., эти 1000 кал. были потрачены куда-либо ранее; это-то тепло и было выделено раньше при образовании красного P из белого, образовании, происшедшем путем уплотнения частицы, т. е. соединением нескольких частиц белого P в одну

частицу красная.
Есть и еще одно указание на то, что существование для Р различных видоизменений объясняется так-же, как и для S, O и др. различным содержанием атомов в его частице. Это - наблюдающаяся аномалия в плотности паров Р, а именно: плотность его паров оказывается большей, чем-бы следовало ожидать по его атомному весу. Плотность эта = 62 (H=1), что отвечает частичному весу 124, или, след., частицы паров Р содержать 4 атома (P_4).
Приняв, что вычисление плотности паров серы привело нас к заключению, что ея частицы до 700° состоят из 6 атомов, а свыше 700° эти сложныя частицы диссоциируют, распадаясь вновь на нормальныя двухатомныя. Для фосфора не найдено еще такой t°, при кой плотность его пара была-бы нормальной, т.е. соответствующей содержанию 2 атомов в его частице, плотность его паров при низких и высоких tt°, сколько до сих пор известно, остается одна и таже. Это указывает нам на то, что атомы в молекуле фосфора

связаны прочнее, чем в молекуле серы.
В химическом отношении фосфор является чрезвычайно энергичным элементом. Энергия его особенно резко проявляется в его обыкновенном видоизменении. Обыкновенный P соединяется прямо и весьма легко не только с O, но и с галлоидами, серою и с некоторыми металлами, напр., с Na, выделяя при этом значительное количество тепла. Воспламеняется обыкновенный P крайне легко (60°), и на этой его способности основано применение его для производства спичек. Масса на концах обыкновенных фосфорных спичек заключает в себе обыкновенный P, смешанный с веществами, легко отдающими свой O, напр., с бертолетовой солью, перекисью свинца и т. п. Такая смесь наносится на концы спичек, а затем покрывается сверху слоем лака, для того, чтобы предохранить P от действия воздуха. При трении спички о шероховатую поверхность, масса эта несколько разогревается и этого достаточно для того, чтобы P воспламенился; дальнейшее же горение поддерживается кислородом подмешанных к P веществ.
— Другое видоизменение — красный P

обладаетъ гораздо меньшей энергіей. Красный P, хотя и соединяется съ тѣми-же тѣлами, какъ и обыкновенный, и образуетъ тѣ-же соединенія, но реакціи эти бываютъ менѣе бурны, вслѣдствіе выдѣленія меньшаго количества тепла, и требуютъ болѣе сильнаго первоначальнаго толчка. Напр., для того, чтобы красный P загорѣлся, необходимо нагрѣваніе уже до 250°, да и воспламенение-то при этомъ происходитъ потому, что красный P превращается при этой t° въ желтый. На меньшей энергіи краснаго фосфора въ сравненіи съ фосфоромъ обыкновеннымъ, а также на его нелетучести, основано употребленіе его во многихъ случаяхъ, въ которыхъ обыкновенный P неудобопримѣнимъ или опасенъ, напр., для приготовленія такъ нав. безопасныхъ (шведскихъ) спичекъ. Въ составъ головки этихъ спичекъ P совершенно не входитъ, а берется смѣсь трехсѣрнистой сурьмы Sb_2S_3, бертолетовой соли и другихъ окислителей въ такой пропорціи, чтобы смѣсь эта не имѣла свойства загораться отъ удара и тренія. Загораніе происходитъ лишь послѣ тренія объ специально предназначающуюся для этого поверхность, на кругую наносится смѣсь

краснаго P съ трехсѣрнистою сурьмою Sb_2S_3, и обусловливается тѣмъ, что при треніи рядъ частичекъ краснаго P нагрѣвается, превращается въ желтый P, загорается и воспламеняетъ горючую массу головки спички.

Соединенія фосфора съ водородомъ.

Въ водородомъ фосфоръ образуетъ три соединенія: P_2H - твердый фосфористый водородъ, PH_2 - жидкій фосфористый водородъ и PH_3 - газообразный фосфористый водородъ.

Твердый фосфористый водородъ.

P_2H.

Твердый фосфористый водородъ представляетъ собою твердое вещество желтаго цвѣта, еще мало изслѣдованное.

Жидкій фосфористый водородъ.

PH_2.

Жидкій фосфористый водородъ есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 57° и обладающая настолько сильнымъ стремленіемъ къ окисленію, что самовос-

пламеняется на воздухѣ. Свойствами этого соединенія фосфора объясняется существованіе такъ наз. „блуждающихъ огней", замѣчаемыхъ иногда на болотахъ и кладбищахъ, лежащихъ въ болотистой мѣстности. Огни эти объясняются по всей вѣроятности воспламененіемъ паровъ PH_2, крый образуется при нѣкоторыхъ условіяхъ изъ фосфористыхъ веществъ, содержащихся въ органическихъ тѣлахъ, находящихся подъ землю. Нужно много случайностей, чтобы пары PH_2 добрались до поверхности земли, не окислившись по дорогѣ, и это обстоятельство обусловливаетъ собою для возможности появленія блуждающихъ огней необходимость именно болотистой мѣстности, какъ во 1-хъ, очень пористой, а во 2-хъ, поры крой наполнены водою, а не воздухомъ.

Газообразный фосфористый водородъ PH_3.

Газообразный фосфористый водородъ представляетъ собою соединеніе, подобное амміаку NH_3 не только по составу, но и по многимъ свойствамъ. Это есть безцвѣтный газъ, воспламеняю-

щійся на воздухѣ только при 100°, съ чесночнымъ запахомъ, крайне ядовитый. Сходство его съ NH_3, кромѣ сходства состава, видно и изъ того, что при накаливаніи онъ разлагается такъ-же легко, какъ и NH_3, а съ нѣкоторыми кислотами способенъ соединяться въ соли, сходныя по формѣ и свойствамъ съ солями NH_3. Напр., онъ способенъ соединяться съ HJ:

$$PH_3 + HJ = PH_4J,$$

образуя соединеніе PH_4J, аналогичное съ іодистымъ аммоніемъ NH_4J, и называемое поэтому „іодистымъ фосфоніемъ".

Полученіе. – PH_3 можетъ быть полученъ различными путями; самый удобный изъ нихъ, это - дѣйствіе крѣпкаго раствора щелочи, напр. KHO на обыкновенный P при нагрѣваніи. При этомъ KHO дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ на P, давая фосфорноватистую кислоту H_3PO_2, края съ каліемъ образуетъ фосфорноватистокаліевую соль H_2KPO_2. Оставшіеся-же атомы H присоединяются къ лишнимъ атомамъ P и образуютъ PH_3:

$$3KHO + P_4 + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3.$$

Так как одновременно с этой реакцией идет и реакция:

$$2KOH + 3P + 2H_2O = {}^{2}KH_2PO_2 + PH_2,$$

при которой образуется жидкий фосфористый водород PH_2, то получающаяся при этом смесь газов PH_3 и P_2H_2, вследствие горючести PH_2, выходя из под воды на воздух, сама собою воспламеняется, образуя красивые белые кольца фосфорной кислоты. (Рис. № 43)

$$PH_3 + O_4 = H_3PO_4.$$

В виду самовоспламеняемости смеси $PH_3 + PH_2$, операцию получения PH_3 необходимо вести так, чтобы внутри снаряда воздуха не было; для этого колбочку вместе с трубкою, отводящего газы, наполняют до верху раствором KHO. Кроме того, так как уносимые выделяющимися при этой реакции газами кусочки P, попадая в трубку, застывают в ней и препятствуют т.о. выходу газов, что может обусловить собою взрыв, то трубку берут по возможности широкую, а конец ея погружают в воду, нагретую выше точки плавления фосфора.

Соединения фосфора с галоидами.

Фосфор прямо и весьма энергично со-

диняется съ галоидами, выдѣляя большое количество тепла и свѣта, особенно съ Cl и Br; съ J-же онъ не образуетъ такихъ высшихъ соединеній, какія даетъ съ этими послѣдними. Извѣстны слѣдующія соединенія P съ галоидами: PCl_3 и PCl_5, PBr_3 и PBr_5, PJ_3 и PJ_2 и, наконецъ, PH_5.

Всѣ эти соединенія сходны между собою по своимъ химическимъ свойствамъ; по состоянію-же аггрегаціи они распредѣляются такъ: низшія соединенія PCl_3 и PBr_3 представляютъ собою жидкости, высшія: PCl_5 и PBr_5 - твердыя тѣла, соединенія J - тѣла твердыя и наконецъ соединеніе H - PH_5 - газъ.

Хлористыя соединенія фосфора

Хлористыя соединенія P изъ всѣхъ галоидныхъ соединеній его представляются наиболѣе важными по своему теоретическому и практическому значенію. Они имѣютъ большое примѣненіе, почему и готовятся въ большихъ количествахъ прямо дѣйствіемъ свободнаго Cl на P. При этомъ образованіе высшаго или низшаго

хлористаго соединенія фосфора (PCl_3 или PCl_5) обусловливается относительными количествами Cl и P: если есть избытокъ P, то образуется всегда жидкій PCl_3, при избыткѣ-же Cl получается твердый PCl_5.

Трехъ-хлористый фосфоръ.

PCl_3.

Трехъ-хлористый фосфоръ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ весьма характернымъ запахомъ, уд. в. 1,6 при 0°, кипящую при 76° и сильно дымящуюся на воздухѣ. Водою это соединеніе разлагается крайне энергично, такъ что происходитъ бурная реакція съ выдѣленіемъ большого количества тепла, и въ результатѣ, черезъ замѣщеніе хлора этого соединенія водянымъ, получается фосфористая кислота H_3PO_3:

$$PCl_3 + 3H_2O = P(HO)_3 + 3HCl.$$

PCl_3 способенъ окисляться, хотя и весьма медленно, кислородомъ, образуя „хлорокись фосфора" $POCl_3$ - безцвѣтную жидкость, кипящую при 108° и дымящуюся на воздухѣ.

Пятихлористый фосфор.
PCl_5.

Пятихлористый фосфор представляет собою белое кристаллическое вещество, неплавящееся, а прямо возгоняющееся (ок. 168°). Это последнее обстоятельство находит себе объяснение в том, что частица PCl_5 разлагается при этом на летучие PCl_3 и Cl_2, что оказывается с одной стороны исследованиями относительно плотности паров PCl_5, а с другой стороны тем, что пары этого почти бесцветного тела окрашены в зеленовато-желтый цвет, свойственный хлору.

Пятихлористый фосфор, подобно PCl_3, разлагается водою:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl,$$

причем по энергичности он реагирует со последней еще сильнее, чем PCl_3, но это объясняется аккреацией PCl_5 - порошкообразного тела, что, растворяется, сильно влияет на скорость хода реакции.

Реакция разложения PCl_5 идет несколько иначе, при небольшом количестве

воды, что имеется, напр., место, когда PCl_5 стоит во влажном воздухе в неплотно закупоренной склянке; при этом вместо ортофосфорной кислоты получается „хлорокись фосфора" или иначе: „фосфорный оксихлорид" $POCl_3$:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

При избытке же воды эта хлорокись фосфора разлагается, образуя ортофосфорную кислоту.(*)

Бромистыя и іодистыя соединения фосфора.

Бромистыя и іодистыя соединения фосфора очень сходны с хлористыми соединениями, но еще легче разлагаются и реагируют, чем послѣдніе. Для полученія бромистых соединеній берутъ растворы Br_2 и P въ сероуглеродѣ CS_2 и растворъ Br_2 осторожно приливаютъ къ раствору P, послѣ чего CS_2 испаряютъ.

Трехбромистый фосфоръ PBr_3 есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 175°, а пятибромистый PBr_5 - твер-

(*) $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl.$

желтое кристаллическое вещество, уже при 100° разлагающееся на PBr_3 и Br_2. Иодистые соединения получаются также, как и бромистые, только вместо обыкновенного P берется красный для избежания неравномерности хода реакции и взрыва.

Трехиодистый фосфор PJ_3 есть тело твердое, кристаллическое, красного цвета, сильно разлагающееся водою и при нагревании выделяющее пары J с образованием двуиодистого фосфора PJ_2, являющаяся также в виде кристаллов красного цвета.

Пятииодистого фосфора неизвестно.

Из фтористых соединений наиболее изученным является пятифтористый фосфор PF_5, представляющий собою газ в нормальную плотность.

Соединения фосфора с кислородом.

С кислородом фосфор дает две главные степени окисления:

P_2O_3 - фосфористый ангидрид

P_2O_5 - фосфорный ангидрид,

но известно также еще промежуточное соединение, состава P_2O_4, хотя не-

равно квалификации и получающейся при сжигании P в медленной струе O - Обе первые кислоты соединяются очень энергично с водой, образуя гидраты. Для фосфористого ангидрида известны три гидрата:

$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$ - фосфористая кислота;

для фосфорного - же ангидрида известны 3 гидрата, образующиеся присоединением к нему различного числа частиц воды.

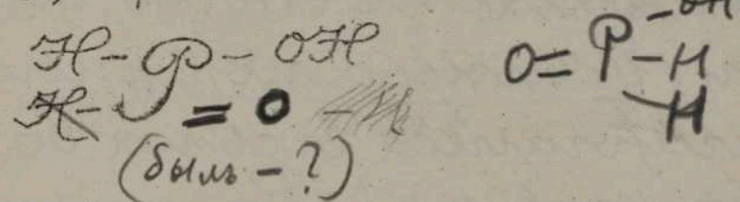
$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ - метафосфорная кислота

$P_2O_5 + 2H_2O = P_2H_4O_7$ - пирофосфорная кислота

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ - обыкновенная или ортофосфорная кисл., которая и представляет собою нормальный и наиболее прочный гидрат P_2O_5, в крый, присоединяя воду, легко переходят два другие гидрата.

Известно еще одно соединение, стоящее на ряду с другими кислотами фосфора, это - фосфорноватистая кислота H_3PO_2; ангидрид этой кислоты неизвестен, но по аналогии с азотом должен иметь состав P_2O.

Все названныя кислоты фосфора по своей основности распредѣляются слѣдующимъ образомъ: H_3PO_2 и HPO_3 - одноосновны, H_3PO_3 - двухосновна, H_3PO_4 - трехосновна и, наконецъ, $H_4P_2O_7$ - четырехосновна. О строеніи этихъ кислотъ можно судить по строенію, напр., кислоты фосфористоватистой, которое таково:



(быть - ?)

Фосфорный ангидридъ.

P_2O_5.

Фосфорный ангидридъ получается при горѣніи P въ воздухѣ или кислородѣ. Приготовленіе его ведутъ обыкновеннымъ слѣдующимъ образомъ: берутъ большой трехгорлый стеклянный балонъ (Рис. № 144), черезъ верхнее горло коего проведена широкая трубка съ привѣшеннымъ къ ней на платиновыхъ проволокахъ фарфоровымъ тиглемъ. Черезъ трубку бросаютъ въ тигель кусокъ P и затѣмъ зажигаютъ его, прикасаясь къ нему раскаленной проволокой, причемъ P сгораетъ въ фосфорный ангидридъ P_2O_5. Сухой воздухъ,

необходимый для этого, вгоняют в баллон помощью аспиратора через одно боковое горло, а образующиеся белые хлопья P_2O_5 уносятся током воздуха через другое в ряд вульфовых склянок, где и осаждается P_2O_5, образуя рыхлую, белоснежную массу.

Свойства. Фосфорный ангидрид представляет собою весьма рыхлый, легкий, белый аморфный порошок, отличающийся весьма большим сродством к воде. В холодной воде он растворяется со шипением, вследствие выделения большого количества тепла, причем пока вода еще холодная, то образуется плоский гидрат - метафосфорная кислота HPO_3, но по мере нагревания воды метафосфорная кислота присоединяет еще воду и переходит уже в нормальный гидрат - ортофосфорную кислоту H_3PO_4. Вообще, при действии воды на P_2O_5 всегда первоначально в раствор переходит кислота метафосфорная, и лишь при нагревании раствора или же со временем время метафосфорная кислота переходит в ортофосфорную.

Благодаря сильному сродству к воде,

P_2O_5 находитъ себѣ примѣненіе, какъ очень сильное обезвоживающее средство: онъ употребляется, напр., для высушиванія газовъ, и считается при этомъ лучшимъ агентомъ осушки. Сродство его къ водѣ такъ велико, что онъ отнимаетъ воду даже химически присоединенную: помощью его можно получить ангидриды SO_3, N_2O_5 изъ соотвѣтствующихъ имъ кислотъ.

Ортофосфорная кислота.

H_3PO_4.

Ортофосфорная кислота получается обыкновенно изъ фосфора окисленіемъ его азотной кислотой, причемъ эта послѣдняя берется сильно разбавленная, такъ какъ реакція съ крѣпкой HNO_3 идетъ очень бурно. Получающійся при этомъ растворъ H_3PO_4 испаряютъ и получаютъ ортофосфорную кислоту въ видѣ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ кристалловъ, расплывающихся на воздухѣ и хорошо растворяющихся въ водѣ.

Свойства.—Ортофосфорная кислота принадлежитъ къ числу кислотъ ср. сильныхъ: т. к. она мало летуча и то

ортофосфорную кислоту

лишь при очень высоких tt°, то при высоких tt° она считается сильной H_2SO_4, круто, как более летучую, она вытесняет изъ ея соединений; при низкихъ же t°t° эти двѣ кислоты считаются одинаковой силы. Орто-фосфорная кислота трехосновна и даетъ, слѣд., 3 ряда солей. Изъ солей самая обыкновенная - это фосфорнокислый натрій HNa_2PO_4 или такъ нав. „двуметаллическій фосфорнокислый натръ". Соль эта является наиболѣе постоянной, какъ въ растворахъ, такъ и въ твердомъ видѣ, применяется въ медицинѣ и лабораторной практикѣ, почему ее и готовятъ въ значительныхъ количествахъ насыщеніемъ раствора H_3PO_4 углекислымъ натромъ Na_2CO_3 (сода.), изъ раствора эта соль получается въ видѣ кристалловъ $HNa_2PO_4 \cdot 10H_2O$, хорошо растворимыхъ въ водѣ.

Характерными солями для H_3PO_4 являются двѣ соли. Изъ нихъ первая, такъ нав. „ортофосфорно-аммиачно-магніальная" $MgNH_4PO_4$ представляетъ собою продуктъ замѣщенія въ H_3PO_4 всѣхъ водородовъ сразу двумя металлами - магніемъ и аммію-

нием. Соль эта характерна потому, что при посредстве ея узнается присутствие ортокислоты, т. к. она в воде нерастворима; при смешении, напр., HNa_2PO_4 с NH_3 и какою-либо солью магния получается белый кристаллический осадок $Mg(NH_4)PO_4$.

Другая соль, получаемая взаимодействием H_3PO_4 или ея солей с азотнокислым серебром $AgNO_3$, есть фосфорнокислое серебро Ag_3PO_4. Соль эта является в виде желтого осадка и с помощью ея отличают при качественном анализе H_3PO_4 от пиро- и мета-кислот, кроме с $AgNO_3$ дают осадки белого цвета.

Ортофосфорная кислота ядовита и находит себе применение в медицине и фотографии.

Моск. Высш. Техн. Училище
БИБЛИОТЕКА
им. Н. Э. БАУМАНА

Пирофосфорная кислота

$$H_4P_2O_7.$$

Пирофосфорная кислота образуется при накаливании ортофосфорной кислоты (до 270°):

$$2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$$

Свойства. Пирофосфорная кислота

представляетъ собою бѣлую кристаллическую массу, легко растворимую въ водѣ. Она четырехъ-основна; соли ея болѣе прочны, чѣмъ она сама и не гидролизуются при кипяченіи ихъ растворовъ. Характерною солью для этой кислоты служитъ ея серебряная соль $Ag_4P_2O_7$, являющаяся въ видѣ бѣлаго осадка.

Метафосфорная кислота.

HPO_3.

Метафосфорная кислота получается при прокаливаніи пиро- и орто-кислотъ до 300°:

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$$

въ видѣ стекловидной сплавленной массы, почему и носитъ въ продажѣ названіе „стекловидной".

Свойства. - Метафосфорная кислота одноосновна и въ солях своихъ, какъ и пирокислота является болѣе прочною. Характерною для нея солью, дающею возможность отличить ее отъ орто-кислоты, служитъ ея серебряная соль $AgPO_3$, являющаяся въ видѣ бѣлаго осадка. Свойство-же этой кислоты свертывать яичный бѣ-

кислотой отличается ее от кислот пиро и орто, коих этого действия на белок не производят.

Фосфористый ангидрид.

P_2O_3.

Фосфористый ангидрид образуется при горении фосфора при недостаточном доступе воздуха. По внешнему виду он очень сходен с P_2O_5, представляя собою белый аморфный порошок, расплывающийся на воздухе и легко растворяющийся в воде с выделением тепла, (меньшим, чем при растворении P_2O_5) причем образуется гидрат - фосфористая кислота: H_3PO_3

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3.$$

Фосфористая кислота.

H_3PO_3.

Фосфористая кислота получается обыкновенно из треххлористого фосфора PCl_3 разложением его водою:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl;$$

при этом в растворе получаются эти кислоты: H_3PO_3 и HCl, разло-

лить крыя очень легко, пользуясь малою летучестью H_3PO_3.

Свойства. - При выпаривании сгущенных растворов фосфористой кислоты, она получается в видѣ кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ и расплывающихся на воздухѣ. Она весьма непрочна и при нагрѣваніи легко переходитъ въ орто-кислоту:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

По всей вѣроятности это разложеніе идетъ и при об. t°, т. к. всегда H_3PO_3 издаетъ характерный запахъ PH_3.

Фосфористая кислота - двухъосновна: $HPO(OH)_2$ и предѣломъ насыщенія ея основаніями являются соли типа: Na_2HPO_3.

Фосфорноватистая кислота.

H_3PO_2.

Соль фосфорноватистой кислоты образуется, какъ побочный продуктъ, при добываніи PH_3, т. е. при кипяченіи раствора щелочи KHO съ фосфоромъ. Но для полученія свободной кислоты обыкновенно берутъ не KHO, а другое основаніе - гидратъ окиси барія $Ba(HO)_2$. Изъ получающейся

при этомъ фосфорноватистобаріевой соли $Ba(PO_2H_2)_2$ удобно уже получить свободную кислоту дѣйствіемъ H_2SO_4, образующей съ Ba нерастворимую соль $BaSO_4$, легко отдѣляемую фильтрованіемъ.

Свойства. - Фосфорноватистая кислота представляетъ собою безцвѣтную густую жидкость; она осенепрочна и при нагрѣваніи переходитъ въ орто-кислоту:

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Стремленіе ея къ переходу въ H_3PO_4 настолько велико, что она отнимаетъ O у многихъ окислителей и есть по своимъ свойствамъ сильный возстановитель. Она - одноосновна: $H_2PO(OH)$; соли ея очень непрочны и въ водномъ растворѣ легко переходятъ въ соли ортокислоты.

168

Мышьякъ.

$As = 75.$

Мышьякъ встрѣчается въ природѣ рѣдко въ свободномъ состояніи; чаще всего онъ является въ видѣ соединеній съ металлами и серою, образуя минералы: „реальгаръ" - As_2S_2,

аурипигмент" As_2S_3, „мышьяковистый колчедан" $FeAsS$ и др. Встречается также мышьяк и в виде своего кислородного соединения As_2O_3, а также, встречаясь довольно редко, и в виде солей мышьяковой кислоты; в небольших количествах он открыт был в твердых остатках морской воды, в минеральной воде некоторых источников, в почве.

Получение. - Для добывания свободного мышьяка чаще всего употребляется мышьяковистый колчедан $FeAsS$, который для этой цели подвергают накаливанию в ретортах без доступа воздуха. При этом $FeAsS$ разлагается:

$$FeAsS = FeS + As,$$

As, как тело летучее, обращается в пары и осаждается на стенках приемника в виде зеркального серого, блестящего порошка; FeS же остается в реторте. Полученный таким образом As содержит еще некоторые примеси (мышьяковистый ангидрид, серный мышьяк и др.), от которых его освобождают вторичной возгонкой.

Свойства. - Очищенный вторичной

возгонкой, мышьяк является в виде кристаллической массы стально-серого цвета с сильным металлическим блеском уд. в. 5,7. При нагревании он возгоняется и дает при медленном охлаждении ромбоэдрические кристаллы. Относительно плотности его паров наблюдается такая-же аномалия, как и относительно паров P:; плотность его паров = 150 (H=1), так что частица его состоит из 4 атомов (As_4). На воздухе As даже при об. t° весьма медленно окисляется, причем теряет свой блеск, покрываясь слоем низшей степени окисления. При накаливании это окисление совершается довольно легко, причем As горит голубоватым пламенем, образуя белый дым мышьяковистого ангидрида As_2O_3 и распространяя характерный чесночный запах.

Соединения мышьяка с кислородом.

Для мышьяка, как и для фосфора, известны две степени окисления:

As_2O_3 - мышьяковистый ангидрид

As_2O_5 - мышьяковый ангидрид.

Гидрата, соответствующего первой

степени окисления, именно, мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, в свободном состоянии не получено, хотя соли ея, напр., Na_3AsO_3, и являются достаточно прочными. Высшая-же степень окисления As_2O_5, подобно P_2O_5, дает три гидрата, из коих самый прочный и лучше всего изследованный соответствует орто-фосфорной кислоте; это - мышьяковая кислота H_3AsO_4.

Мышьяковистый ангидрид.

As_2O_3.

Мышьяковистый ангидрид есть самое обыкновенное соединение мышьяка, часто встречающееся в обыденной жизни и известное в общежитии под названием: „белого мышьяка" или просто „мышьяка". Получается он при прокаливании при доступе воздуха мышьяковистого колчедана $FeSAs$, причем S и As переходят в окислы As_2O_3 и SO_2 - тяжелая летучая, а желтово - в нелетучее соединение - окись железа Fe_2O_3. В смеси с SO_2 и продуктами горения топлива, As_2O_3 проходит ще-

рев ть тр убки, кр ыли вытягиваются об-
разующиеся при обжигании газы, и на хо-
лодных частях этих трубь и осаж-
дается в виде бел ого налета. Для оч-
щения, его подвергают вторичной перегон-
ке, и тогда он получается в виде прозрач-
ной, стекловидной массы, наз. „мышья-
ковистым стеклом".
Свойства. – Свеже-приготовленный
мышьяковистый ангидрид представ-
ляет собою бесцветную, прозрачную
стекловидную массу аморфного стро-
ения, уд. в. 3,78. Но с течением времени
эта стеклообразная масса мало-по-
малу становится непрозрачной, бел ее-
ет, претерпевает какое-то внутрен-
нее изменение, состоящее, по всей вероя-
тности, в кристаллизации и тогда
принимает вид фарфора, уд. в. 3,69.
(фарфоровидное изменение).
При нагревании As_2O_3 возгоняется,
не плавясь (выше 218°). Плотность его
паров = 198, что указывает на удвоен-
ную частичную формулу: As_4O_6, и что,
по всей вероятности, связано с тем,
что частица свободного As содержит
4 атома (As_4).
Мышьяковистый ангидрид мало рас-

творимъ въ холодной водѣ. Растворъ его имѣетъ сладковатый металлическій вкусъ, обладаетъ слабо-кислой реакціей, съ основаніями даетъ соли типа: Na_3AsO_3. Поэтому въ растворѣ As_2O_3 предполагаютъ существованіе мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, кр[а]я, судя по ея солямъ, трехосновна, чѣмъ она и отличается отъ двухосновной фосфористой кислоты. Въ свободномъ состояніи H_3AsO_3 не получена, т. к. при испареніи раствора изъ него вновь выдѣляется As_2O_3. Соли ея находятъ себѣ примѣненіе въ техникѣ для приготовленія красокъ. Такъ, мѣдныя ея соли даютъ двѣ краски ярко-зеленаго цвѣта; первая извѣстна подъ названіемъ: „Зеленый Шееле" и получается взаимодѣйствіемъ солей окиси мѣди и щелочного раствора As_2O_3; въ образованіи второй, нав. „швейнфуртской" или „вѣнской" зеленью, принимаетъ участіе еще и уксусная кислота. Недостатокъ этихъ красокъ, заставляющій по возможности избѣгать ихъ употребленія, это-ихъ ядовитость, какъ вообще ядовитость всѣхъ соединеній As.(*) Такъ, мышьяковистый ангидридъ As_2O_3 является однимъ изъ сильнѣйшихъ ядовъ, почему онъ и употребляет-

ся для уничтоженія разныхъ вредныхъ животныхъ - мышей, крысъ. О степени его ядовитости можно судить въ слѣдующихъ цифрахъ: пріемъ его въ количествѣ отъ 0,1 до 0,25 грана производитъ на человѣка сильное болѣзненное дѣйствіе, но не смертельно; пріемъ отъ 1 до 2 гр. причиняетъ смерть, если вскорѣ не было дано противоядіе; пріемъ въ 4-5 гр. безусловно смертеленъ и никакое противоядіе уже не дѣйс-

---

*) Кромѣ того, что эти краски, будучи нанесены, напр., на матерію, обои, даютъ ядовитую пыль, они въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ давать и испаренія, состоящія изъ ядовитыхъ, газообразныхъ соединеній As, напр., AsH_3. Такъ, замѣчено, что комната, оклеенная обоями, содержащими мышьяковыя краски, производитъ вредное дѣйствіе на находящихся въ ней лицъ, и это объясняется слѣдующимъ: обои приклеиваютъ къ стѣнамъ чаще всего крахмальнымъ клейстеромъ со столярнымъ клеемъ, веществами, весьма легко поддающимися гніенію. Гніеніе есть процессъ, состоящій въ окисленіи или въ раскисленіи, процессъ, идущій крайне энергично. При возстановительномъ-же процессѣ выдѣляется H, который, находясь въ состояніи выдѣленія и приходя въ соприкосновеніе съ красками, содержащими As, образуетъ ядовитый AsH_3. –

ствительно.(x)

Мышьяковый ангидридъ.

As_2O_5.

Мышьяковый ангидридъ получается прокаливаніемъ мышьяковой кислоты до красно-каленаго жара:

$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O;$$

но накаливаніе слѣдуетъ вести осторожно, т. к. при болѣе сильномъ накаливаніи As_2O_5 разлагается на кислородъ и As_2O_3.

(x) Замѣчательно, что можно пріучить свой организмъ къ мышьяку настолько, что самые большіе пріемы его не будутъ приносить вреда. Такъ, на Гарцѣ (Штирія), мѣстности, богатой мышьяковыми рудами, горные жители употребляютъ пріемы As съ цѣлью придать себѣ силы, чтобы облегчить трудность хожденія по горамъ, и организмъ ихъ настолько привыкаетъ къ As, что выноситъ въ одинъ разъ ту дозу, какая для обыкновеннаго человѣка считается безусловно смертельной. – Благотворное вліяніе мышьяка на организмъ человѣка признается и въ медицинѣ, гдѣ мышьяковистый ангидридъ и нѣкоторыя его соли и применяются, разумѣется, въ очень малыхъ количествахъ. —

Онъ представляетъ собою бѣлую аморфную массу, трудно растворимую въ водѣ и расплывающуюся на воздухѣ, вслѣдствіе поглощенія влаги и образованія гидрата - H_3AsO_4.

Мышьяковая кислота

$$H_3AsO_4$$

Мышьяковая кислота образуется при окисленіи As_2O_3 или As азотною кислотою. Она аналогична кислотѣ ортофосфорной и во многомъ ей сходна въ послѣдней; такъ, она также трехосновна и также образуетъ три ряда солей, совершенно сходныхъ съ тремя родами солей кислоты орто-фосфорной; для нея также характерными являются двѣ соли: мышьяково-кислое серебро Ag_3AsO_4, желтый осадокъ, и двойная соль: $AgNH_4HAsO_4$. Въ виду этого при анализѣ очень трудно-было-бы отличить H_3AsO_4 отъ H_3PO_4, если-бы этому не помогало то обстоятельство, что при дѣйствіи H_2S мышьякъ въ видѣ сѣрнистаго мышьяка попадаетъ въ металлы, а P - остается въ металлоидахъ.

Мышьяковая кислота также ядовита, но значительно менѣе, чѣмъ As_2O_3 и

его соединения.

Соединения мышьяка с водородом.

С водородом мышьяк образует, подобно фосфору, газообразное соединение - мышьяковистый водород AsH_3, сходное во многих отношениях с PH_3, но отличающееся от него совершенным отсутствием признаков основания. Такое постепенное изменение свойств соединений этой группы с изменением атомных весов, входящих в эту группу элементов, видно из следующего сравнения: NH_3 - вещество с сильными основными свойствами, в PH_3 - эта основность уже частью утрачена, в AsH_3 - она утрачена почти совсем, напр., в AsH_3 совершенно нет способности соединяться с кислотами, и эта способность наблюдается лишь в таких соединениях As, кот. получаются через замещение H углеводородными группами, напр., в соединении: $As(CH_3)_3$; для SbH_3 и эти последние соединения обладают уже гораздо меньшими основными свойствами.

Такое-же постепенное изменение свойств с изменением атомных весов

заключается и относительно прочности этих соединений: NH_3 - тело довольно прочное, PH_3 - разлагается гораздо легче, а AsH_3 и SbH_3 - разлагаются очень легко.

Мышьяковистый водород.

AsH_3.

Мышьяковистый водород образуется всегда, когда H в состоянии выделения приходит в соприкосновение с As, так что для получения его достаточно в сосуд для добывания H, где находятся Zn и H_2SO_4, внести какое-либо соединение As, чаще всего кислородное соединение, как легче всего восстановляемое водородом. В довольно чистом виде AsH_3 получают обыкновенно действием воды на сплав As с Na, а также при действии H_2SO_4 на сплав As с Zn.

Свойства. - Мышьяковистый водород представляет собою бесцветный газ с характерным чесночным запахом, сгущающийся при (-40°) в жидкость, мало растворимый в воде и чрезвычайно ядовитый. Плотность его = 2,69 (возд. = 1) или 38,9 (H = 1). Он очень непрочен и при накаливании до 230° разлагается

на металлический As и H, а потомъ, если пропускать его черезъ накаленную трубку, то As отлагается въ видѣ блестящаго зеркальнаго слоя тотчасъ-же за тѣмъ мѣстомъ трубки, гдѣ было накалено. Эта реакція настолько чувствительна, что даетъ возможность открывать малѣйшее количество As, чѣмъ и пользуются въ судебно-медицинскихъ изслѣдованіяхъ въ случаѣ отравленія. Употребляемый при этомъ приборъ, носящій названіе „прибора Марша", состоитъ (Рис. № 45) изъ снаряда A для добыванія H, осушительной трубки B съ $CaCl_2$ и длинной мѣстами согнутой трубки C изъ тугоплавкаго стекла. Въ сосудъ A вносятъ Zn и H_2SO_4, а затѣмъ, когда H уже началъ выдѣляться, прибавляютъ раствора какого-либо кислороднаго соединенія мышьяка, напр., мышьяковистой кислоты или Na_2HSO_4, результатомъ чего явится выдѣленіе AsH_3, сильнаго съ значительнымъ количествомъ H. Если нагрѣемъ затѣмъ трубку C въ какомъ-нибудь мѣстѣ, то протекающій черезъ это мѣсто AsH_3 будетъ разлагаться, и частицы As осядутъ въ ближайшемъ сужденіи трубки, образуя зеркальный

налетъ. Этотъ налетъ, состоящій изъ летучаго As, можно нагрѣваніемъ переконять въ трубкѣ съ мѣста на мѣсто, и это составляетъ существенное отличіе налета AsH_3 отъ налета, даваемаго сурьмянистымъ водородомъ SbH_3, который точно также разлагается при накаливаніи, но получающійся при этомъ налетъ не столь летучъ.

Если зажечь выходящій изъ трубки газъ, то получается пламя, окрашенное въ характерный голубоватый цвѣтъ и также выдѣляющее металлическій As, почему если въ пламя это ввести какой-либо холодный предметъ, напр., фарфоровое блюдечко, то As на этомъ послѣднемъ также дастъ зеркальное пятно.

Легкость образованія AsH_3 въ связи съ только что описанными его свойствами и обусловливаетъ собою возможность открытія малѣйшихъ слѣдовъ As при судебно-медицинскихъ изслѣдованіяхъ. Само собою разумѣется, что при этихъ изслѣдованіяхъ слѣдуетъ обратить особенное вниманіе на чистоту матеріаловъ, употребляемыхъ для приготовленія водорода, т. к. обыкновенно и H_2SO_4, и Zn содержатъ примѣсь мышьяка.

Соединения мышьяка с серою.

С серою мышьяк дает три соединения: As_2S_2, As_2S_3 и As_2S_5, где крых два последния соответствуют двум окисламъ As, (As_2O_3 и As_2O_5), а для перваго соответствующаго кислородное соединения неизвестно. Первыя два где этих тѣл могут быть получены прямым соединением As с S, а именно сплавлением их в соответствующих пропорциях.

Двусернистый мышьяк.

As_2S_2.

Двусернистый мышьяк встрѣчается в природѣ в видѣ минерала „реальгара", образующаго кристаллы бураго цвѣта, переходящаго в ярко-оранжевый, если кристаллы эти истереть в порошокъ. Употребляется As_2S_2, как краска, а также идет на приготовление сигнальных и фейерверочных огней.

Трехсернистый мышьяк.

As_2S_3.

Трехсернистый мышьяк встрѣчается в природѣ в видѣ минерала: „аурипигмента", образующаго кристаллы

ярко-желтаго цвѣта. Искусственно онъ получается въ видѣ лимонно-желтаго осадка при дѣйствіи H_2S на какія-либо растворимыя соединенія As; но необходимо замѣтить, что такой осадокъ можно получить дѣйствіемъ H_2S лишь изъ кислыхъ растворовъ, т. е. не иначе, какъ въ присутствіи свободной кислоты, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что хотя As_2S_3 не растворяется ни въ водѣ, ни въ слабыхъ кислотахъ, но легко растворяется въ щелочахъ.

Пятисѣрнистый мышьякъ.

$$As_2S_5.$$

Пятисѣрнистый мышьякъ искусственно получается въ видѣ желтаго осадка при разложеніи кислотами сульфосолей, соотвѣтствующихъ мышьяковой кислотѣ.

Всѣ соединенія As съ S отличаются тѣмъ, что они совершенно нерастворимы въ водѣ и слабыхъ кислотахъ, но легко растворяются въ щелочахъ, особенно въ сѣрнистыхъ, напр., въ сѣрнистомъ аммоніи $(NH_4)_2S$. При этомъ растореніи получаются такія нав.

„сульфосоли", т.е. тѣла, происходящія изъ обыкновенныхъ солей черезъ замѣщеніе въ нихъ кислорода его аналогомъ серою; напр., K_3AsS_3.

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Подобныя сульфосоли для мышьяковой кислоты могутъ быть получены, при дѣйствіи H_2S на растворы ея солей:

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = 4H_2O + Na_3AsS_4.$$

При дѣйствіи-же на эти сульфосоли кислотъ, они разлагаются, выдѣляя H_2S и осаждая As_2S_5:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 3H_2S + 6NaCl.$$

Соединенія мышьяка съ галогенами.

Мышьякъ, подобно фосфору, прямо соединяется со всѣми галогенами, но даетъ соединенія только типа $AsCl_3$. Эти соединенія As аналогичны соотвѣтствующимъ фосфорнымъ соединеніямъ, также дымятъ на воздухѣ и разлагаются водою.

Треххлористый мышьякъ $AsCl_3$ представляетъ собою безцвѣтную маслянистую, чрезвычайно ядовитую жидкость, трехбромистый мышьякъ - $AsBr_3$ и трехіодистый - AsI_3 - оба тѣла твердыя, а трехфтористый

мышьяка $As H_3$ - бесцветная жидкость.

Сурьма.

$Sb = 120$.

В природе сурьма встречается преимущественно в виде минерала „сурьмяного блеска", представляющего собою сернистую сурьму Sb_2S_3. Из сурьмяного блеска и добывают обыкновенно металлическую Sb, для чего поступают двояким образом: или измельченную руду сплавляют при высокой t° со железом, кот. при этом отнимает серу:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS,$$

а образующееся сернистое железо всплывает в виде шлака на верх, так что его не трудно удалить; или-же руду сначала обжигают на воздухе:

$$Sb_2S_3 + 9O = Sb_2O_3 + 3SO_2,$$

а образовавшуюся окись сурьмы Sb_2O_3 прокаливают с углем, кот. и восстановляет ее в металлическую Sb.

$$2Sb_2O_3 + 3C = 4Sb + 3CO_2.$$

Свойства. - Сурьма по внешнему виду и по характеру своих соединений еще более, чем As, приближается к металлам. Она представляет

собою металл синевато-белаго цвѣта съ сильнымъ блескомъ, кристаллизующійся ромбоэдрами, хрупкій, такъ что весьма легко превращается въ порошокъ. Уд. в. ея = 6,7. Плавится она при краснокаливномъ жарѣ (430°) и при бѣломъ каленіи улетучивается. При обык. t° на воздухѣ она не измѣняется, но накаленная горитъ синеватымъ пламенемъ, выдѣляя бѣлые пары окиси сурьмы Sb_2O_3. Подобно P и As она прямо соединяется съ галлоидами. Разбавленныя кислоты: HCl и H_2SO_4 на нее не дѣйствуютъ; HNO_3 дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ, но т. к. получающаяся при этомъ окись сурьмы, какъ вещество не основное, не способна соединяться съ HNO_3 и давать растворимую соль, то дѣйствіе HNO_3 на Sb ограничивается тѣмъ, что Sb равсыпается въ ней въ бѣлый порошокъ.

Металлическая Sb употребляется въ практикѣ для приготовленія различныхъ сплавовъ, какъ придающая металламъ жесткость. Изъ этихъ сплавовъ важнѣйшимъ является „типографскій металлъ" (ок. 15 ч. Sb на 85 ч. Pb), употребляемый для отливанія шрифтовъ.

Соединения сурьмы с кислородом.

С кислородом сурьма дает соединения, аналогичные соединениям P и As, именно:

Sb_2O_3 - окись сурьмы

Sb_2O_5 - сурьмяный ангидрид.

В этих соединениях явно обнаруживается переходный характер сурьмы, зависящий от ея большого атомного веса; так, высший окисел Sb_2O_5 имеет явно кислотный характер и дает соли с основаниями, низший-же Sb_2O_3 утратил почти вполне кислотный характер, имеет преимущественно основныя свойства и дает соли с кислотами.

Кроме этих двух кислородных соединений Sb имеет еще один промежуточный окисел - Sb_2O_4 (четырехокись сурьмы), который можно рассматривать, как соединение высшаго окисла с низшим (подобно N_2O_4).

Окись сурьмы.

Sb_2O_3.

Окись сурьмы получается при горении металлической Sb на воздухе, при действии на нее разбавленной HNO_3, а так-

же при равложеніи треххлористой Sb – $SbCl_3$ углекислыми щелочами.

Свойства. – Окись сурьмы есть бѣлый аморфный порошокъ, нерастворимый въ водѣ и въ слабыхъ минеральныхъ кислотахъ, но растворяющійся въ виннокаменной кислотѣ $C_4H_6O_6$, и особенно легко въ растворѣ кислой калійной соли этой кислоты: $KHC_4H_5O_6 = C_4H_4O_4(OH)(OK)$, извѣстной подъ названіемъ „винная камня". Въ послѣднемъ случаѣ раствореніе происходитъ вслѣдствіе образованія двойной соли, черезъ замѣщеніе H свободнаго водянаго остатка въ винномъ камнѣ сурьмой. Но замѣчательно, что H здѣсь замѣщается не прямо сурьмой, а одноатомной группой SbO, называемой „стибиломъ".

$$2KHC_4H_5O_6 + Sb_2O_3 = 2KHC_4H_4(SbO)O_6 + H_2O.$$

Это соединеніе: $KHC_4H_4(SbO)O_6$ обладаетъ способностью возбуждать рвоту, поэтому и наз. „рвотнымъ камнемъ"; она хорошо растворима въ водѣ, хорошо кристаллизуется и употребляется въ медицинѣ въ качествѣ рвотнаго.

Сурьмяный ангидридъ.

$$Sb_2O_5.$$

Сурьмяный ангидридъ получается изъ

его гидрата $SbHO_3$, который при слабом накаливании теряет воду и дает Sb_2O_5 - желтовато-белую аморфную массу, уд. в. 6,5.

Для Sb_2O_5 известны два гидрата, причем гидрата, соответствующего самому обыкновенному гидрату фосфора - ортофосфорной кислоте, для него неизвестно; т. е. такой гидрат повидимому есть, но он весьма непостоянен и в виде солей не существует.

Метасурьмяная кислота.

$$HSbO_3$$

Метасурьмяная кислота $HSbO_3$ получается при окислении Sb или Sb_2O_3 азотной кислотой и представляет собою белый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Она представляет собою слабую одноосновную кислоту, образующую большею частью трудно-растворимые соли.

Пиросурьмяная кислота.

$$H_4Sb_2O_7$$

Пиросурьмяная кислота получается при разложении пятихлористой сурьмы горячею водою в виде белого нерастворимого в воде порошка. Она четырехосновна; способ образования ея солей весь-

ма замѣстителемъ по своей общности: если взять какое угодно соединеніе Sb и сплавить его съ селитрой и содой, т. е. въ присутствіи основанія и окислителя, то образуются всегда соли $H_4Sb_2O_7$. Изъ солей этой кислоты весьма важна кислая пиросурьмяно-натровая соль - $Na_2H_2Sb_2O_7$; она - почти единственная нерастворимая соль натрія, почему и имѣетъ важное значеніе въ качественномъ анализѣ, какъ реактивъ на Na.

Промежуточный окисель Sb_2O_4. получается при прокаливаніи окиси сурьмы Sb_2O_3 на воздухѣ, а также при прокаливаніи сурьмяной кислоты, при этомъ теряетъ воду и кислородъ и даетъ Sb_2O_4 въ видѣ бѣлаго порошка, желтѣющаго при нагрѣваніи.

Соединенія сурьмы съ водородомъ.

Съ водородомъ сурьма образуетъ соединеніе - SbH_3 - сурьмянистый водородъ, получающееся при тѣхъ-же условіяхъ, какъ и AsH_3, и чрезвычайно сходное съ послѣднимъ по своимъ свойствамъ. Смѣсь его съ H также горитъ блѣдно-голубоватымъ пламенемъ, разлагается при накаливаніи и даетъ зеркальные налеты,

отличающіеся отъ мышьяковыхъ пятновъ болѣе чернымъ цвѣтомъ и значительно меньшею летучестью.

Соединенія сурьмы съ галлоидами.

Сурьма, подобно P, прямо соединяется со всѣми галлоидами, образуя съ Cl и F—по два соединенія $SbCl_3$, $SbCl_5$ и SbF_3, SbF_5, а съ Br и J по одному—$SbBr_3$ и SbJ_3. Важнѣйшими изъ этихъ галлоидныхъ соединеній являются соединенія хлористыя.

Треххлористая сурьма.

$SbCl_3$.

Треххлористая сурьма получается при пропусканіи медленной струи хлора черезъ порошокъ сурьмы. Удобнѣе ее получить раствореніемъ окиси сурьмы въ крѣпкой соляной кислотѣ

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O.$$

Свойства. - Треххлористая сурьма представляетъ собою безцвѣтное кристаллическое вещество, плавящееся при 73° и переходящееся при 223°. На воздухѣ она дымитъ, притягиваетъ влагу и расплывается. Вода ее разлагаетъ, но здѣсь разложеніе не идетъ такъ далеко, какъ разложеніе PCl_3, а именно: $SbCl_3$ не

выделяет всего хлора въ видѣ HCl, и потому получается при этомъ бѣлый осадокъ хлорокиси сурьмы, такъ наз. „альгаротовъ порошокъ"

$$SbCl_3 + H_2O = 2HCl + SbOCl.$$

Составъ альгаротова порошка гидролизованая въ зависимости отъ относительнаго количества воды; по вообще онъ представляетъ собою соединение $SbOCl$ и Sb_2O_3 въ различныхъ пропорціяхъ, обыкновенно $(SbOCl)_2 \cdot Sb_2O_3$.

Пятихлористая сурьма.

$SbCl_5$.

Пятихлористая сурьма получается прямымъ соединеніемъ Sb и Cl при избыткѣ послѣдняго. Она представляетъ собою желтоватую жидкость, сильно дымящуюся на воздухѣ и разлагающуюся избыткомъ воды съ образованіемъ сурьмяной кислоты. При нагрѣваніи $SbCl_5$ разлагается, подобно PCl_5 на $SbCl_3$ и Cl_2, почему на органическія вещества она и дѣйствуетъ, подобно хлору въ моментъ выдѣленія.

Соединенія сурьмы съ сѣрой.

Сурьма образуетъ съ сѣрою два соединенія:

Sb_2S_3 и Sb_2S_5, аналогичны по свойствам с мышьяковыми соединениями Sb; так, подобно последним, они растворяются в сернистых щелочах, образуя сульфосоли, разрушающиеся под действием кислот.

Трехсернистая сурьма.

Sb_2S_3.

Трехсернистая сурьма встречается в природе в виде минерала: „сурьмяного блеска" темно-серого цвета. Искусственно она получается пропусканием H_2S в раствор соли окиси сурьмы, напр., $SbCl_3$, в присутствии свободной кислоты, и в таком случае является в виде оранжевого аморфного порошка. Такая разница в цвете природной и искусственно полученной Sb_2S_3 зависит, очевидно, от разной степени раздробленности материи, и если искусственно-полученную Sb_2S_3 сплавить, то получится серая масса, вполне сходная с природной рудой.

Трехсернистая сурьма не растворяется ни в воде, ни в слабых кислотах, но растворяется при нагревании в крепкой HCl и особенно хорошо в сернистых щелочах, образуя в

этомъ послѣдней служатъ сульфосоли сурьмянистой кислоты.

Пятисернистая сурьма.

Sb_2S_5

Пятисернистая сурьма получается обыкновенно въ техникѣ разложеніемъ натровой сульфосоли сурьмяной кислоты Na_3SbS_4, называемой „солью Шлиппе", дѣйствіемъ на нее соляной кислоты:

$$2SbS_4Na_3 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Sb_2S_5 получается при этомъ въ видѣ оранжево-краснаго порошка (Sulfur auratum Antimonii); при нагрѣваніи она разлагается на трехсернистую сурьму и серу; въ крѣпкой HCl растворяется, подобно Sb_2S_3, но съ выдѣленіемъ серы; хорошо растворяется также и въ сернистыхъ щелочахъ.

Висмутъ.

175

$Bi = 208.$

По своему характеру висмутъ - послѣдній членъ группы азота - представляетъ собою уже типичный металлъ, почему обыкновенно онъ и разсматривается вмѣстѣ съ металлами. Такъ, онъ не

только по внешнему своему виду представляет совершенный металл, обладает даже в некоторой степени ковкостью и тягучестью, но и в других своих свойствах резко отличается от рассмотренных нами элементов этой группы: он: не образует, напр., соединения с H; Bi_2O_5 есть от. слабый кислотный окисел, дающий с щелочами весьма непостоянные соединения; Bi_2O_3 есть уже основание.

В природе Bi чаще всего встречается в самородном состоянии, вкрапленным в различные горные породы, и реже в виде соединения с S – Bi_2S_3 (висмутовый блеск). Получение висмута из этой последней руды тождественно с получением Sb из сурьмяного блеска: руду выплавляют и обжигают, а образовавшуюся окись висмута восстановляют углем.

Свойства. – Висмут представляет собою металл бело-кр. цв., уд. в. 9,9, хрупкий, плавящийся при 267° и улетучивающийся при белокалильном жаре (ок. 1300°). Он обладает, хотя и в весьма небольшой степени, ковкостью и тягучестью; расплавленный и медленно охлаждаемый кристаллизуется ромбоэдрами.

$Bi_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Bi$ $Bi_2S_3 + 9O = Bi_2O_3 + 3SO_2$

$2Bi_2O_3 + 3C = 4Bi + 3CO_2$

При об. t° на воздухѣ онъ не измѣняется, но при накаливаніи горитъ, образуя окись висмута Bi_2O_3. Въ HCl онъ не растворяется; HNO_3 - его легко растворяетъ даже на холоду.

Металлическій Bi имѣетъ большое примѣненіе въ техникѣ, главнымъ образомъ для приготовленія сплавовъ. Прибавка висмута придаетъ многимъ металламъ значительную твердость, а вмѣстѣ съ тѣмъ значительно понижаетъ t° плавленія; такъ, сплавъ Вуда, состоящій изъ 1ч. кадмія, 1ч. олова, 2ч. свинца и 4ч. висмута плавится уже при 75°. Вмѣстѣ съ тѣмъ, вслѣдствіе возможности приготовлять висмутовые сплавы, обладающіе какой-либо опредѣленной точкой плавленія, позволяетъ принимать эти сплавы для опредѣленія высокихъ t°t°, напр., печей. Для этого приготовляютъ рядъ сплавовъ, каждый съ опредѣленной t° плавленія и т. о. получаютъ шкалу температуръ черезъ каждые 10 или 20°; сплавы эти вносятъ въ печь и по ихъ состоянію судятъ о температурѣ послѣдней.

Соединенія висмута.

Окись висмута Bi_2O_3 образуется

при сгорании висмута, а также при прокаливании азотновисмутовой соли $Bi(NO_3)_3$, и по своему химическому характеру есть слабое основание. Она представляет собою желтоватый порошок, нерастворимый в воде и едких щелочах. Нормальный гидрат, соответствующий Bi_2O_3, есть $Bi(HO)_3$, крый при нагревании теряет воду и переходит в гидрат $BiO(HO)$. Соли висмута обыкновенно соответствуют или гидрату $Bi(HO)_3$ или $BiO(HO)$, т. е. они образуются замещением H в кислотах или трехатомным Bi, напр., $Bi(NO_3)_3$, или-же одноатомной группой BiO, соответствующей стибилу SbO, напр. $(BiO)_2 \cdot CO_3$.

Висмутовый ангидрид Bi_2O_5. представляет собою оранжевый, нерастворимый в воде порошок, распадающийся при нагревании на кислород и окись висмута.

Хлористый висмут $BiCl_3$ образуется при действии Cl на нагретый Bi или при растворении Bi в царской водке. Он представляет собою белую кристаллическую массу; водою разлагается с образованием

белаго осадка „хлорокиси висмута" $BiOCl$:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl.$$

въ чемъ и видно еще металлоидный характеръ висмута.

Азотновисмутовая соль $Bi(NO_3)_3$. получается при раствореніи Bi въ HNO_3 и изъ раствора кристаллизуется большими прозрачными таблицами состава $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$. Въ небольшомъ количествѣ воды она растворяется безъ измѣненія; но избытокъ воды ее разлагаетъ, причемъ выдѣляется бѣлый творожистый осадокъ основной соли $Bi(OH)_2 . (NO_3)$, употребляемой въ медицинѣ подъ названіемъ: „Magisterium Bismuthi".

При нагрѣваніи эта основная соль теряетъ частицу воды и превращается въ соль $(BiO)NO_3$, соотвѣтствующую гидрату $BiO(HO)$.

Сѣрнистый висмутъ. Bi_2S_3 встрѣчается въ природѣ въ видѣ „висмутоваго блеска" и искусственно получается въ видѣ чернаго осадка при дѣйствіи H_2S на растворы солей висмута. Въ отличіе отъ As_2S_3 и Sb_2S_3 онъ нерастворяется въ сѣрнистыхъ щелочахъ и не образуетъ сульфосолей.

Бор.

B = 11.

Бор представляет собою элемент, стоящий особняком между металлоидами: для него нет таких аналогов, какими являются, напр., для азота – P, As и Sb, и потому его нельзя строго отнести ни к одной из известных групп элементов. Впрочем, Менделеев в своей периодической системе элементов ставит бор в одну группу с металлом алюминием, и действительно, между ними есть сходство, но сходство очень слабое, выражающееся главным образом лишь в том, что как Al, так и B являются в своих соединениях элементами трехатомными, а также в том, что окись бора B_2O_3 хотя и имеет преимущественно кислотный характер и образует соли с основаниями, но приближается по своему характеру к окиси алюминия Al_2O_3, тая является и кислотою и основанием. Гораздо более сходства B проявляет с элементами группы углерода (C, Si, Sn, Pb), главным образом с кремнием, в своих свойствах, реакциях и соединениях, но в

то-же время онъ и рѣзко отличается отъ этой группы своею атомностью (группа углерода - четырехъ атомна) и неспособностью давать съ H соединенія.

Въ природѣ B встрѣчается въ видѣ борной кислоты и ея солей (бура). Въ свободномъ состояніи онъ извѣстенъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ - аморфномъ и кристаллическомъ.

Аморфный боръ получается изъ борнаго ангидрида B_2O_3 возстановленіемъ его посредствомъ натрія при накрѣваніи; при этомъ Na возстановляетъ B_2O_3 въ B, а самъ превращается въ окись натрія Na_2O и, соединяясь съ избыткомъ B_2O_3, образуетъ борнонатровую соль. По окончаніи реакціи получившуюся массу обрабатываютъ водою, затѣмъ слабой соляной кислотой, и получаютъ B въ видѣ зеленовато-бураго аморфнаго порошка, уд. в. 2,45, по свойствамъ своимъ весьма похожаго на уголь; такъ, эта модификація бора ни въ чемъ нерастворима; подобно углю, при накаливаніи на воздухѣ (700°) горитъ яркимъ пламенемъ въ борный ангидритъ B_2O_3, на холоду на кислоты не дѣйствуетъ, при накрѣваніи-же раскисляетъ ихъ, подобно углю. Впрочемъ, отъ угля аморфный B отличается

своею способностью прямо соединяться съ азотомъ.

Кристаллическій боръ получается при прокаливаніи аморфнаго бора или борнаго ангидрида B_2O_3 съ алюминіемъ безъ доступа воздуха; при охлажденіи на поверхности алюминія при этомъ выдѣляются кристаллы бора.(x) Растворяя затѣмъ алюминій въ соляной кислотѣ, получаютъ боръ въ видѣ темныхъ, болѣе или менѣе прозрачныхъ кристалловъ, принадлежащихъ къ квадратной системѣ(xx), уд. в. 2.63.

Свойства кристаллическаго бора замѣча-

(x) Здѣсь Al кромѣ роли возстановителя играетъ еще и роль растворителя для B: боръ растворяется въ расплавленномъ Al (подобно тому, какъ уголь растворяется въ Fe, давая чугунъ), причемъ образованіе этого раствора слѣдуетъ общему закону растворенія: „съ повышеніемъ t° количество раствореннаго вещества увеличивается"; поэтому-то при охлажденіи сплавленной массы изъ Al и выдѣляется кристаллическій боръ.

(xx) Эта система характеризуется 3-мя взаимно-1-нными осями, изъ коихъ 2 равны между собою, а третья неравна имъ.

тельны тѣмъ, что они весьма близки къ свойствамъ алмаза: кристаллы его обладаютъ, подобно алмазу, сильнымъ блескомъ, большею твердостью и очень большимъ показателемъ преломленія; такъ-же, какъ и алмазъ, кристаллическій. Вотличается своимъ постоянствомъ: при нагрѣваніи на воздухѣ не горитъ и въ кислотахъ не растворяется; наконецъ, такъ-же, какъ и для алмаза, его энергія увеличивается съ повышеніемъ t°: при об. t°, какъ B, такъ и C - тѣла индеферентныя, при высокой-же t° они одни изъ самыхъ энергичныхъ.

Соединенія бора съ галоидами.

Хлористый боръ.

BCl_3.

Хлористый боръ образуется при горѣніи накаленнаго (410°) бора въ струѣ хлора. Его можно получить и другимъ способомъ, интереснымъ въ томъ отношеніи, что такъ получаются хлористыя соединенія многихъ трудно возстановляемыхъ элементовъ (Si, Al и др.). Способъ этотъ состоитъ въ томъ, что дѣйствуютъ хлоромъ на накаленную смѣсь угля съ бор-

нымъ ангидридомъ; B_2O_3 прямо углемъ не возстановляется, но присутствіе Cl_2, имѣющаго сильное сродство къ свободному бору, производитъ приращеніе энергіи, во силу чего и имѣетъ мѣсто слѣдующая реакція:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

Свойства. - Хлористый боръ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, кипящую при 17°; она сильно дымится на воздухѣ, т. к. водою разлагается на борную кислоту и хлористый водородъ.

$$BCl_3 + 3H_2O = BH_3O_3 + 3HCl.$$

Фтористый боръ.

BF_3.

Фтористый боръ представляетъ изъ себя соединеніе, замѣчательное въ томъ отношеніи, что оно приближаетъ боръ къ его ближайшему аналогу - кремнію. Онъ получается дѣйствіемъ фтористаго водорода на борный ангидридъ:

$$B_2O_3 + 6HF = 2BF_3 + 3H_2O,$$

или-же нагрѣваніемъ смѣси B_2O_3 и фтористаго кальція CaF_2 съ крѣпкой H_2SO_4.

Свойства. - Фтористый боръ представляетъ собою безцвѣтный газъ, сильно дымящійся на воздухѣ; водою онъ разлага-

ется, но нѣсколько иначе, чѣмъ BCl_3:

$$4BH_3 + 3H_2O = BH_3O_3 + 3HBH_4,$$

а именно: здѣсь смѣсти съ борной кислотой выдѣляется не галоидо-водородная кислота, а такъ наз. „боро-фтористо-водородная кислота HBH_4", представляющая собой, какъ-бы соединеніе $BH_3 + HH$ и извѣстная не только въ водномъ растворѣ, но и въ видѣ своихъ солей.

Это разложеніе BH_3 водою является совершенно аналогичнымъ разложенію фтористаго кремнія.

Соединеніе бора съ азотомъ.

Азотистый боръ.

BN.

Боръ принадлежитъ къ числу тѣхъ немногихъ элементовъ, кои способны прямо соединяться съ азотомъ. Такая реакція происходитъ при накаливаніи аморфнаго бора (выше 900°) въ атмосферѣ азота, причемъ получается азотистый боръ BN - бѣлый, аморфный порошокъ, отличающійся своимъ постоянствомъ. Онъ не плавится и не испаряется даже при сильномъ накаливаніи; не реагируетъ при низкихъ $t°t°$ ни съ водою, ни съ кисло-

талія, ни съ щелочами и не взаимодѣйствуетъ даже при прокаливаніи съ хлоромъ и водородомъ. Но при накаливаніи въ водяныхъ парахъ онъ легко разлагается на борную кислоту и аммiакъ.

$$BN + 3H_2O = B(HO)_3 + NH_3.$$

Соединенія бора съ кислородомъ.

Боръ съ кислородомъ даетъ только одно соединеніе – „борный ангидридъ" B_2O_3, которому соотвѣтствуетъ гидратъ – „борная кислота" $B(HO)_3$. Эти соединенія являются самыми важными изъ всѣхъ соединеній бора.

Борная кислота.

$B(HO)_3$.

Борная кислота встрѣчается въ природѣ, какъ въ видѣ своей натровой соли – буры $Na_2B_4O_7$, такъ и въ свободномъ состояніи. Въ видѣ буры она встрѣчается въ водахъ нѣкоторыхъ озеръ Тибета, Калифорніи, въ свободномъ-же состояніи она выдѣляется въ нѣкоторыхъ вулканическихъ мѣстностяхъ, преимущественно въ Италіи (Тоскана) изъ трещинъ земли вмѣстѣ съ горячими водяными

парами и другими газами: H_2S, NH_3 и др. (фумаролы); отсюда главными образом и получается борная кислота. Но т. к. содержание ея въ этихъ выдѣляющихся парахъ весьма незначительно (ок. 0,1%), то поступаютъ обыкновенно слѣдующимъ образомъ. Выбираютъ на склонахъ горы нѣсколько фумаролъ и устраиваютъ надъ ними бассейны для воды, кои затѣмъ соединяютъ трубами или желобами. Въ верхній изъ бассейновъ наливаютъ воду, кая отнимаетъ и выдѣляющихся изъ земли горячихъ паровъ всю содержащуюся въ нихъ борную кислоту и вмѣстѣ съ тѣмъ нагрѣвается такъ, что черезъ сутки уже начинаетъ кипѣть; эту воду проводятъ затѣмъ въ слѣдующій бассейнъ, гдѣ она поглощаетъ еще нѣкоторое количество борной кислоты и т. д.; т. о., проходя черезъ рядъ бассейновъ, вода насыщается все болѣе и болѣе борной кислотой, и въ послѣднемъ бассейнѣ является уже столь насыщенной, что позволяетъ съ выгодой приступить къ извлеченію борной кислоты. Такой растворъ спускаютъ въ деревянные ящики, гдѣ онъ отстаивается, освобождается отъ грязи и другихъ меха-

ческихъ примѣсей, а затѣмъ, пользуясь для нагрѣванія горячими парами фуѳаролѣ, выкариваютъ въ свинцовыхъ чашкахъ.—Но обыкновенно не получаютъ прямо свободную борную кислоту, а предпочитаютъ насыщать концентрированный растворъ ея содой (Na_2CO_3), причемъ получается натровая соль борной кислоты, такъ наз. „бура", крупно гораздо легче освободить отъ примѣсей кристаллизаціей и края имѣетъ бо́льшее значеніе въ промышленности, чѣмъ сама $B(HO)_3$.

Изъ буры-же легко получить чистую борную кислоту, дѣйствуя на горячій растворъ буры соляной кислотой и перекристаллизовывая осадокъ.

Свойства.—Чистая борная кислота представляетъ собою бевцвѣтныя, блестящія таблички, хорошо растворимыя въ спиртѣ и въ горячей водѣ и гораздо труднѣе въ водѣ холодной. Растворъ ея имѣетъ слабо-кислую реакцію, но желтую куркумовую бумажку окрашиваетъ въ бурый цвѣтъ, какъ основаніе.

Вслѣдствіе слабо-выраженныхъ кислотныхъ свойствъ, борная кислота въ водныхъ растворахъ вытѣсняется изъ солей почти всѣми другими кислотами, но при взаимодѣйствіи сухихъ путемъ,

т.е. при сплавлении ея со солями других кислот, она, наоборот, вытесняет очень многія кислоты, что объясняется ея малою летучестью при высоких t°. - Спиртовый растворъ $B(OH)_3$ горитъ зеленымъ пламенемъ, что служитъ хорошимъ аналитическимъ признакомъ присутствія свободной борной кислоты: соли ея такого окрашиванія не производятъ.

При нагрѣваніи борная кислота теряетъ частицу воды и переходитъ въ кислоту, метa-борную:

$$B(OH)_3 - H_2O = HBO_2;$$

эта-же послѣдняя при дальнѣйшемъ нагрѣваніи теряетъ еще воду и образуетъ - борный ангидридъ B_2O_3, представляющій собою бѣлую, стекловидную массу, легкоплавкую, но почти нелетучую, растворяющуюся въ водѣ съ образованіемъ борной кислоты.

Борнокислыхъ солей, отвѣчающихъ гидрату $B(OH)_3$, немногочисленно; соли, отвѣчающія гидрату $B(OH)_2$ есть, но онѣ весьма непостоянны; въ большинствѣ-же случаевъ соли происходятъ отъ особаго, неизвѣстнаго въ свободномъ состояніи, гидрата, соотвѣтствующаго пирокислотамъ, именно: гидрата $H_2B_4O_7$, образованіе котораго можно представить

себя таким образом:

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7.$$

Из этих солей наиболее замечательна натровая соль – $Na_2B_4O_7$ – "бура", хорошо кристаллизующаяся. При накаливании она плавится, теряет кристаллизационную воду и образует прозрачную стекловидную массу. В расплавленном состоянии она растворяет окислы различных металлов, причем окрашивается в различные цвета, характерные для каждого металла: от окиси хрома – в зеленый, от окиси Ni – в темносиний и т. п., чем и пользуются для открытия металлов. Бура применяется еще при спаивании металлов: т. к. образующаяся при накаливании окисьметалла препятствует припою плохо пристать к поверхности металла в спаиваемом месте, то во избежание этого, место это посыпают бурой, растворяющей образующийся окисел.

Группа углерода.

К группе углерода принадлежат пять элементов: углерод (C = 12), кремний = (Si = 28), германий – (Ge = 72), олово (Sn = 118)

и свинец (Pb = 206), для крых, так-же, как и в ранее разсмотренных нами группах, замечается увеличение их свойств и свойств их соединений в связи с увеличением их атомных весов. Но так как атомные веса Ge, Sn и Pb являются значительно бо́льшими атомных весов C и Si, то и свойства их весьма резко отличаются от свойств C и Si. между тем, как C и Si сохраняют еще характер металлоидов, остальные члены этой группы являются уже типичными металлами, как по внешнему виду, так и по химическому характеру, что особенно ясно в отношении элементов этой группы к H: C и Si дают с H соединения, для остальных-же элементов водородных соединений неизвестно. — В виду сказанного, мы разсмотрим здесь только C и Si, остальные-же элементы будем разсматривать при металлах. —

В своих соединениях с другими элементами C и Si являются элементами четырех-атомными. В виду чрезвычайно разнообразия соединений углерода и их большой важности в теоретическом и практическом отноше-

ніяхъ, ихъ для удобства изученія выдѣляютъ въ особый отдѣлъ химіи, называемый „Органической химіей." Поэтому изъ соединеній углерода здѣсь нами будутъ разсмотрѣны только самыя простѣйшія.

Разсмотрѣніе этой группы начнемъ съ элемента - кремнія.

Кремній.

18 d

$Si = 28.$

Кремній или силицій въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается, но зато чрезвычайно распространенъ въ видѣ своего кислороднаго соединенія: послѣ кислорода онъ самый распространенный элементъ въ природѣ, входящій въ составъ очень многихъ минераловъ (силикатовъ) и большинства горныхъ породъ.

Въ свободномъ состояніи Si является въ двухъ аллотропическихъ модификаціяхъ: кристаллической и аморфной.

Аморфный кремній получается изъ кремнефтористаго калія K_2SiF_6 при сильномъ накаливаніи его съ K или Na:

$$K_2SiF_6 + 4K = 6KF + Si.$$

При этомъ образуется сплавленная масса, изъ кроя выщелачиваніемъ водой извлекаютъ растворимые KF и избытокъ металлическаго калія; кремній же остается въ видѣ бураго аморфнаго порошка, похожаго по внѣшнему виду и свойствамъ на уголь и боръ: при накаливаніи на воздухѣ онъ сгораетъ въ SiO_2, плавится лишь при очень сильномъ накаливаніи, къ кислотамъ относится такъ-же, какъ B и C.

Кристаллическій кремній получается, подобно аморфному, въ томъ лишь различіи, что къ сплаву K_2SiF_6 и Na прибавляется еще цинкъ. Образующійся при этомъ кремній растворяется въ расплавленномъ цинкѣ, кристаллизуется при охлажденіи и послѣ удаленія цинка, растворивъ его въ HCl, получается въ видѣ темныхъ блестящихъ, весьма твердыхъ кристалловъ, уд. в. 2,49.

Кристаллическій кремній отличается весьма большимъ постоянствомъ; такъ, при накаливаніи на воздухѣ онъ не окисляется и никакія кислоты на него не дѣйствуютъ, кромѣ смѣси плавиковой кислоты съ азотной.

Водородистый кремний.

SiH_4.

Водородистый кремний SiH_4 – аналогъ болотнаго газа или метана CH_4, получается при дѣйствіи соляной кислоты на сплавъ кремнія съ магніемъ. Выдѣляющійся при этомъ въ смѣси съ H – SiH_4 представляетъ собою, какъ и CH_4, безцвѣтный газъ съ непріятнымъ запахомъ. Отъ CH_4 онъ отличается своею малою прочностью: CH_4 разлагается лишь въ бѣлокалильномъ жарѣ, SiH_4 – по прочности приближается къ AsH_3 и SbH_3. – Водородъ соединенъ въ SiH_4 столь непрочно, что газъ этотъ обладаетъ способностью даже самовоспламеняться на воздухѣ, при чемъ, сгорая, онъ даетъ кремневый ангидридъ SiO_2 и воду.

$$SiH_4 + 2O_2 = 2H_2O + SiO_2$$

Соединенія кремнія съ галогенами.

Четыреххлористый кремній $SiCl_4$.

Четыреххлористый кремній образуется при накаливаніи кремнія въ струѣ хлора.

Но обыкновенно его готовят из аморфного безводного кремнезема SiO_2, причем при этом способе, общем при приготовлении галоидных соединений многих элементов, трудно восстановимых из их окислов. Для этого берется аморфный безводный кремнезем, смешивается с углем и затем сжигается каким-либо органическим веществом, напр., патокой. Из полученной массы формуют шарики, кот. подвергают затем сильному накаливанию в закрытом тигле, причем патока переходит в уголь и т. о. получается весьма тесная смесь SiO_2 с углем. При накаливании такой смеси в струе тщательно высушенного хлора и получается $SiCl_4$ - безцветная жидкость, кипящая при 59°, дымящаяся на воздухе в силу того, что водою она разлагается с образованием кремневой кислоты.

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl.$$

Фтористый кремний.

SiH_4.

Фтористый кремний образуется при действии HF на SiO_2:

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

Обыкновенно-же для полученія его на смѣсь толченаго стекла или песку съ фтористымъ кальціемъ CaF_2 дѣйствуютъ при нагрѣваніи H_2SO_4:

$$2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = 2CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O.$$

Свойства. – Фтористый кремній есть газъ съ весьма острымъ запахомъ, сильно дымящійся на воздухѣ, т. к. водою онъ весьма легко разлагается на кремневую кислоту и кислоту кремне-фтористо-водородную:

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + Si(HO)_4.$$

Для полученія кремнефтористоводородной кислоты пропускаютъ выдѣляющійся SiF_4 по газоотводной трубкѣ въ воду, пригнемъ, т. к. выдѣляющаяся при этой реакціи $Si(HO)_4$ является въ видѣ студенистаго, весьма объемистаго осадка, который могъ-бы засорить трубку, проводящую газъ, то нижній конецъ трубки погружаютъ сначала въ ртуть, на которую уже налита вода. Отцѣдивъ по окончаніи реакціи студенистый осадокъ $Si(HO)_4$, получаютъ H_2SiF_6 въ видѣ ея водянаго раствора. Она и извѣстна только въ водномъ растворѣ, т. к. при кипяченіи ея водянаго

раствора выпариваніемъ она распада-
ется на SiH_4 и HH.
По химическому характеру H_2SiH_6
представляетъ собою сильную двуосновную кислоту; ея солей - K_2SiH_6 не-
растворима въ водѣ и служитъ для
добыванія кремнія.

Соединенія кремнія съ кислородомъ.

Кремнеземъ или кремневый ангидридъ.

SiO_2.

Кремній съ кислородомъ даетъ единственное соединеніе SiO_2 - кремневый ангидридъ. Это соединеніе, навываемое обыкновенно „кремнеземомъ", чрезвычайно распространено въ природѣ, какъ въ кристаллическомъ, такъ и въ аморфномъ видѣ. Въ кристаллическомъ видѣ кремнеземъ образуетъ кварцъ съ его разновидностями (горный хрусталь, аметистъ, дымчатый топазъ и др.); въ аморфномъ видѣ(*) онъ образуетъ цѣлую группу минераловъ - агатъ, опалъ, халцедонъ, кремень и др., и безводный -; напр., такъ нав. „инфузорную землю", края подъ микроскопомъ оказывается представляющею

(*) Пропущено: „въ видѣ гидратовъ".

собою остатки раковинъ. Въ аморфномъ видѣ, въ видѣ бѣлаго порошка, кремнеземъ получается и при сожиганіи аморфнаго кремнія въ кислородѣ, а также при прокаливаніи гидратовъ кремневела. Гидраты эти при нагрѣваніи теряютъ содержащуюся въ нихъ воду и даютъ чрезвычайно мелкую аморфную массу SiO_2, настолько рыхлую, что, будучи помѣщена въ сосудъ, она принимаетъ при всякомъ положеніи этого послѣдняго горизонтальное положеніе.—

Оба эти видоизмѣненія SiO_2 совершенно нерастворимы въ водѣ и всѣхъ кислотахъ, за исключеніемъ HF; кристаллическій SiO_2 сверхъ того нерастворимъ и въ щелочахъ, тогда какъ аморфный при кипяченіи въ щелочахъ растворяется. Но оба видоизмѣненія SiO_2 при сплавленіи со щелочами (KHO, $NaHO$) даютъ стекловидную массу, представляющую собою соль кремневой кислоты (Na_2SiO_3), растворимую въ водѣ и называемую поэтому „растворимымъ или „фрукосовымъ стекломъ".

Кремневая кислота.

Кремнёвая кислота получается въ ви-

его студенистого осадка - при действии соляной кислоты на растворимое стекло и имеет нормальный состав: $Si(OH)_4$ (Менделеев). Но этот гидрат при нагревании очень легко теряет часть воды и переходит сначала в гидрат, соответствующий солям угольной кислоты: H_2SiO_3 или $SiO(OH)_2$, а затем при дальнейшем нагревании мало-по-малу выделяет воду и дает самые разнообразные гидраты. Для кремневой кислоты чрезвычайно характерна эта способность давать так наз. „поликислоты", т. е. кислоты, получающиеся через выделение из нескольких частиц нормального гидрата нескольких частиц воды. Общая формула их для кремневой кислоты: $mSi(OH)_4 - nH_2O$. Так напр., выделяя из 1 г. $Si(OH)_4$ одну частицу воды, получим кислоту H_2SiO_3; выделяя из 2 г. гидрата 3 г. H_2O получим $H_2Si_2O_5$ и т. д. В свободном состоянии эти кислоты неизвестны, но многие из них встречаются в природе в виде солей - силикатов.

Свежеприготовленная кремневая кислота немного растворима в воде, но сравнительно легко растворяется

въ разбавленной HCl. Поэтому-то, если приливать кислоту къ растворимому стеклу, то кремневая кислота выделяется въ видѣ студенистаго осадка; если же поступать наоборотъ, т.е. растворимое стекло прибавлять къ кислотѣ, то выдѣляющаяся кремневая кислота получится въ этомъ случаѣ въ видѣ растворимаго гидрата въ смѣси съ NaCl и избыткомъ HCl. На основаніи этого Грэмъ и удалось получить чистую кремневую кислоту при посредствѣ „діализа", операціи, имѣющей весьма большое техническое и физіологическое значеніе.

Извѣстно, что различныя вещества съ неодинаковою скоростью проходятъ черезъ пористыя перегородки, причемъ, какъ оказалось изъ опыта Грэма, скорость прохожденія черезъ перепонки или скорость діализа особенно рѣзко измѣняется при переходѣ отъ веществъ, способныхъ кристаллизоваться (большинство солей и кислотъ) и носящихъ общее названіе „кристаллоидовъ", къ веществамъ, неспособнымъ кристаллизоваться (клей, крахмалъ, кремневая кислота) и называемымъ „коллоидами" (coлла-клей). Коллоиды

очень медленно проникаютъ черезъ перепонки, напротивъ, кристаллоиды проходятъ черезъ нихъ съ такою быстротою, что въ большинствѣ случаевъ наблюдается явленіе такъ наз. „осмотическаго давленія". Осмотическое давленіе обнаруживается черезъ такъ наз. полупроницаемыя перегородки, пропускающія воду, но не пропускающія растворенное въ ней вещества, вслѣдствіе чего и проявляется съ одной стороны перегородки бо́льшее давленіе, чѣмъ съ другой; это-то давленіе и наз. „осмотическимъ". Такъ, если вовьемъ сосудъ, раздѣленный пополамъ такою перегородкой, и одну половину его наполнимъ до извѣстнаго уровня крѣпкимъ растворомъ NaCl, а другую до того-же самаго уровня чистой водой, то черезъ нѣкоторый промежутокъ времени замѣтимъ, что уровень жидкости въ той половинѣ, гдѣ была налита вода, будетъ выше.(x)

Основываясь на вышеизложенномъ,

(x) Осмотическое давленіе по послѣднимъ изслѣдованіямъ Вантъ-Гоффа оказывается подчиняющимся весьма строго тѣмъ-же

Грему удалось получить въ водномъ растворѣ многія такія тѣла, крыя собственно въ водѣ не растворяются, между прочимъ кремневую кислоту. Для этого онъ приклеилъ сосудъ, названный имъ „діализаторомъ" и состоящій изъ одного наружнаго сосуда, наполняемаго водою, въ крый опускается другой внутренній сосудъ, представляющій собою стеклянный цилиндръ безъ дна, нижній конецъ краю плотно обтянутъ перепонкою.

Такъ какъ $Si(OH)_4$ представляетъ собою тѣло коллоидальное, а $NaCl$ и HCl суть

законамъ (Маріотта, Гей-Люссака), какіе установлены для газовъ, и это обстоятельство весьма важно въ томъ отношеніи, что оно уподобляетъ раствореніе - парообразованію..

Заметимъ также, что опыты надъ способностью различныхъ веществъ проходить черезъ пористыя перегородки, приложенныя къ самымъ разнообразнымъ веществамъ, показали, что тѣла, трудно или вовсе не проходящія черезъ перепонки, обыкновенно суть тѣ, у крыхъ молекула очень большая, такъ что въ общемъ можно сказать: чѣмъ тѣло имѣетъ меньшую молекулу, тѣмъ оно проходитъ черезъ перепонку легче. Это

кристаллоиды, то поэтому, если поместить раствор смеси вышеназванных веществ во внутренний сосуд, то сквозь перепонку во внешний сосуд с водой будет проникать только NaCl и HCl, а водный кремнезем останется. Возобновляя несколько раз воду во внешнем сосуде, можно т. о. достигнуть того, что во внутреннем сосуде останется лишь раствор чистой кремневой кислоты, крый (?) при осторожном выпаривании может быть доведен до 14% содержания водного кремнезема. Эту растворимую кремневую кислоту Грем назвал „гидрозолем", в отличие от „гидрогеля" - обыкновенной нерастворимой кремневой кислоты.

Полученный т. о. раствор кремневой кислоты прозрачен, обладает слабо-кислой реакцией и весьма непостоянен: при долгом стоянии он мутнится сам собою и свертывается в студенистую массу.

. указывает нам на то, что молекулы имеют известные определенные размеры, если поры перепонки оказываются недостаточно велики для того, чтобы их пропустить. —

Углеродъ.

19

C = 12.

Углеродъ, какъ по распространенности своей въ природѣ, такъ и по той роли, какую онъ играетъ въ органическомъ мірѣ, является однимъ изъ наиболѣе важныхъ элементовъ. Въ свободномъ состояніи онъ извѣстенъ въ трехъ видоизмѣненіяхъ, изъ коихъ два - алмазъ и графитъ - кристаллическія, а третье - уголь - аморфное.

Во всѣхъ этихъ видоизмѣненіяхъ углеродъ представляется въ видѣ твердаго, нелетучаго, неплавкаго тѣла, отличающагося въ химическомъ отношеніи своимъ постоянствомъ и невначительною способностью къ реакціямъ; когда, всѣ эти видоизмѣненія даютъ углекислый газъ CO_2.

Аморфный углеродъ, уголь есть самое обыкновенное видоизмѣненіе углерода и представляетъ собою продуктъ разрушенія углеродистыхъ веществъ, входящихъ въ составъ организмовъ животныхъ и растеній. Всѣ органическія вещества состоятъ вообще изъ C, H и O; многія изъ нихъ кромѣ того содержатъ

еще N, S, P и пр. Если взять какое нибудь органическое вещество и будем подвергать его накаливанию, то оно разлагается, причем это разложение или сопровождается, если есть доступ воздуха, горением, или-же, если доступа воздуха нет, - разложением органического вещества. Сущность этого последняго процесса состоит в том, что под влиянием накаливания H и O органического вещества, соединяясь между собою и частью с C, образуют жидкие и газообразные продукты и выделяются, а уголь остается.

При такой операции накаливания без доступа воздуха, называемой „сухой перегонкой", наблюдаются всегда некоторыя постоянныя явления, кот. получили название: „законов правильной перегонки":

1. Какое-бы органическое вещество ни подвергалось накаливанию, оно разлагается, лишь-бы накаливание было доведено до известной степени напряжения, изменяющейся однако для каждаго данного вещества.

2. Все органическия вещества дают приблизительно три рода продуктов:

разложения:
а) нѣкоторое количество газообразныхъ продуктовъ, несгущающихся въ пріемникѣ;
в) нѣкоторое количество газообразныхъ продуктовъ, сгущающихся въ пріемникѣ въ жидкость, носящую названіе „дегтя";
с) твердое тѣло - уголь въ видѣ остатка.
— Но такъ какъ получающіеся при этомъ продукты - газы и деготь суть также углеводородистыя соединенія, представляющія, слѣд., собою также вещества органическія, то и они должны подчиняться вышеназваннымъ законамъ. Дѣйствительно, подвергая деготь перегонкѣ, получимъ опять нѣкоторое количество дегтя и газовъ, а въ остаткѣ - уголь; точно также, подвергая газы сухой перегонкѣ, пропуская ихъ черезъ накаленныя трубки, опять получимъ образованіе угля, дегтя и газовъ. Отсюда видимъ, что всѣ эти продукты съ каждой перегонкой должны все болѣе и болѣе упрощаться въ своемъ составѣ и приближаться къ веществамъ, отчасти выдерживающимъ очень высокую $t°$, отчасти совсѣмъ уже элементарнымъ. Предѣломъ такого

разложения является N въ элементарномъ видѣ или въ видѣ NH_3, C - частью въ видѣ угля, частью въ видѣ летучихъ соединеній CO и CO_2, частью въ видѣ весьма прочнаго соединенія - метана или болотнаго газа CH_4; H - частью въ элементарномъ видѣ, частью въ видѣ CH_4, H_2O; O - въ видѣ H_2O и т. п.

— Что касается до углей, образующихся при сухой перегонкѣ, то они различаются между собою, какъ наружнымъ видомъ, такъ и свойствами, а въ связи съ этими и своими приложеніями на практикѣ. Такъ, если органическое вещество способно плавиться или хотя размягчаться при дѣйствіи жара, какъ напр., сахаръ, жирные каменные угли, то при этомъ уголь получается въ видѣ пузыреватой, блестящей массы, и можетъ быть употребляемъ, какъ горючій матеріалъ, но другихъ приложеній не имѣетъ; наоборотъ, вещества неплавящіяся, напр., дерево даютъ уголь, вполнѣ сохраняющій форму взятаго вещества; такой уголь имѣетъ обширныя приложенія, о которыхъ мы будемъ говорить далѣе; наконецъ, если какое-либо летучее углеродистое вещество, богатое C, напр., скипидаръ, деготь, смолу,

сожжкать при недостаточномъ доступѣ воздуха; то при этомъ большая часть С получается въ видѣ угля, находящагося въ мелко-раздробленномъ состояніи, въ видѣ сажи, находящей себѣ примѣненіе при приготовленіи типографской краски, туши и пр.

Процессомъ весьма сходнымъ съ процессомъ сухой перегонки и служащимъ также источникомъ образованія угля, является гніеніе органическихъ веществъ безъ доступа воздуха, напр., подъ водою.

Всѣ виды ископаемыхъ углей: антрацитъ, каменный уголь, лигнитъ и торфъ имѣютъ такое происхожденіе: они получились изъ растеній, живущихъ на земной поверхности въ раннюю эпоху образованія нашей планеты; эти растенія были погребены въ почвѣ во время землетрясеній и другихъ геологическихъ переворотовъ и такъ, во внутреннихъ слояхъ земной коры перешли въ ископаемыя вещества. Ни одинъ изъ названныхъ ископаемыхъ углей не представляетъ собою химически чистаго углерода; всѣ они, кромѣ С, содержатъ еще Н, О, N, а также различныя минеральныя вещества. По относительная чистота этихъ углей, т. е. большее или

меньшее содержаніе въ нихъ стрямо зависитъ отъ глубины тѣхъ земныхъ пластовъ, въ крыхъ они находились, иначе сказать, отъ древности ихъ образованія. Торфъ, новѣйшаго образованія, имѣетъ значительные слѣды растительныхъ остатковъ, изъ крыхъ онъ образовался, и при сухой перегонкѣ даетъ продукты, сходные съ тѣми, крые получаются при сухой перегонкѣ дерева; имѣетъ содержитъ летучихъ жидкостей уже меньше, чѣмъ торфъ; въ каменномъ углѣ ихъ еще меньше, а антрацитъ вовсе не даетъ летучихъ продуктовъ или по крайней мѣрѣ даетъ ихъ очень мало.

Типомъ всѣхъ этихъ неравновѣсностей аморфнаго тѣла можетъ служить древесный уголь.

Древесный уголь представляетъ собою аморфное тѣло, уд. в. 1,5–2, весьма пористое и потому обладающее способностью поглощать и сгущать на своей поверхности громадное количество газовъ. (1 об. С поглощаетъ до 90 об. NH_3, 165 об. HCl и т. п.). Въ силу этой способности уголь находитъ примѣненіе для дезинфекціи воздуха, изъ крого онъ поглощаетъ и О, и міазмы,

и затѣмъ окисляетъ эти послѣднія на счетъ кислорода. Вслѣдствіе своей пористости уголь обладаетъ еще однимъ цѣннымъ свойствомъ - обезцвѣчивать жидкости, и эта обезцвѣчивающая его способность имѣетъ громадныя практическія примѣненія, напр., при приготовленіи сахара на заводахъ, причемъ, какъ показалъ опытъ, наибольшею пористостью, а, слѣдов., и способностью обезцвѣчивать, обладаетъ костяной уголь.

— Обыкновенный уголь, получаемый прокаливаніемъ органическихъ веществъ - дерева, костей и т. п. - никогда не бываетъ чистъ, а всегда содержитъ нѣкоторое количество минеральныхъ примѣсей. Достаточно чистый уголь можно получить прокаливаніемъ веществъ, несодержащихъ минеральныхъ частей, напр., хорошо очищеннаго сахара, виннокаменной кислоты $C_4H_6O_6$. Но даже и такой уголь не является вполнѣ чистымъ, а содержитъ еще частью тѣ элементы, кот. находились въ органическомъ веществѣ: O, H. Отъ O можно избавить уголь сильнымъ прокаливаніемъ, отъ H-же его освобождаютъ накаливаніемъ въ атмосферѣ Cl.

причемъ H соединяется съ Cl, а P получается химически-чистый.

Такой химически чистый уголь представляетъ собою аморфное вещество чернаго цвѣта, отличающееся полною нерастворимостью во всѣхъ извѣстныхъ растворителяхъ, (только нѣкоторые металлы, напр., Fe, въ расплавленномъ состояніи, способны растворять его) неплавящееся ни при какой t°, а переходящее при тѣхъ высокихъ t°t°, кроя даетъ вольтова дуга, прямо въ парообразное состояніе. Благодаря тѣмъ высокимъ tt°, кроя развиваютъ электрическія печи, была опредѣлена очень остроумнымъ способомъ точка обращенія углерода въ парообразное состояніе. Способъ этотъ основанъ на слѣдующемъ: если пустить токъ между угольными электродами и затѣмъ увеличивать постепенно его напряженіе, то развивающееся повышеніе t° будетъ обнаруживаться въ яркости, въ увеличеніи свѣтового эффекта. Наблюденія показали, что далѣе извѣстнаго предѣла яркость свѣта увеличить уже болѣе нельзя. Отсюда было сдѣлано заключеніе, что этотъ предѣлъ соотвѣтствуетъ тому момен-

ти, когда уголь обращается въ пары, и оставалось, слѣд., опредѣлить лишь $t°$, для чего и былъ примѣненъ слѣдующій калориметрическій способъ. Одинъ изъ угольныхъ электродовъ, помѣщавшійся въ угольномъ-же цилиндрѣ, въ которомъ онъ могъ свободно двигаться, былъ составленъ изъ двухъ частей, настолько тѣсно соприкасавшихся другъ съ другомъ, что это не мѣшало непрерывному теченію электричества; подъ этимъ электродомъ помѣщался калориметрическій сосудъ съ водою. Въ тотъ моментъ, когда свѣтъ уже болѣе не усиливался при постепенно-увеличивающемся напряженіи тока, этому электроду давали нѣсколько толчковъ, благодаря чему конецъ его падалъ въ воду, а отсюда уже легко было опредѣлить $t°$ обращенія угля въ парообразное состояніе, края и была найдена равной 3500°. (Рис. № 46).

Углеродъ представляетъ еще одну интересную особенность, а именно: при низкихъ $tt°$ онъ — вещество крайне индифферентное (на воздухѣ не измѣняется; кислоты, исключая крѣпкую HNO_3, на него дѣйствуютъ лишь при нагрѣваніи); но съ повышеніемъ $t°$ угольное

сродство увеличивается, что можно видеть из разсмотрения следующих двух реакций. Если углекислоту CO_2 пропускать над накалённым металлическим калием, то этот последний загорается; след., при этих условиях К имеет большее сродство к О, чем С; с другой стороны, металлический К добывается из своего окисла K_2O накаливанием его с углем, т. е. здесь сродство С к О является большим сродства К к О. Но первая реакция идет при накаливании, развиваемом газовой горелкой, развивающей t° меньшую t° темнокраснаго каления, а вторая - при t° бѣлаго каления, т. е. свыше 1000°; след., при сравнительно низких tt° К имеет более сродства к О, чем С, но с повышением t° постепенно увеличивается и энергия С, и наконец наступает момент, когда энергия С к О является большей энергии К к О, и K_2O отдает свой О углероду.

Графит встречается в природе в виде громадных залежей, напр., в Россіи в Алтайских горах (сибировский графит); употребляется он при выдѣлкѣ карандашей, а также в силу своей тугоплавкости для прико-

товленія огнеупорныхъ тиглей. - Искусственно онъ получается въ видѣ кристаллическаго чернаго осадка при раствореніи чугуна въ кислотахъ. Если накаливать желѣзо съ углемъ, то послѣдній растворяется въ желѣзѣ, обращая чугунъ; при медленномъ-же охлажденіи чугуна С изъ него выдѣляется въ видѣ графита, который и можно получить отдѣльно, растворяя чугунъ въ кислотѣ. Графитъ образуется также при выплавкѣ чугуна въ доменныхъ печахъ: при этомъ въ верхней части домны, гдѣ края отсѣдаютъ кристаллики графита, получающагося отъ возстановленія углеродистыхъ газовъ. Темный налетъ, образующійся въ электрическихъ лампочкахъ накаливанія послѣ долгаго употребленія ихъ, состоитъ также главнымъ образомъ изъ графита, образовавшагося черезъ медленное испареніе накаленнаго угля лампочекъ.

Природный графитъ является какъ въ кристаллическомъ видѣ (шестисторонніе пластинки), такъ и въ видѣ аморфной мягкой массы. Въ большинствѣ случаевъ онъ содержитъ различныя земнистыя примѣси, какъ

и объясняются колебания в его уд. весе (2,15-2,5); для получения чистаго графита мелкій порошокъ его смѣшиваютъ съ бертолетовой солью, нагрѣваютъ съ H_2SO_4, а затѣмъ смѣсь промываютъ и прокаливаютъ.

Химическія свойства графита тѣ-же, что и аморфнаго угля; при накаливаніи въ воздухѣ или O онъ горитъ, но t° его воспламененія лежитъ уже гораздо выше той-же t° для угля.

Алмазъ встрѣчается въ природѣ главнымъ образомъ въ розсыпяхъ о-ва Борнео, Бразиліи, Остъ-Индіи и др. въ видѣ отдѣльныхъ кристалловъ правильной системы. Большею частью онъ прозраченъ и безцвѣтенъ, обладаетъ сильнымъ блескомъ и наибольшими изъ всѣхъ тѣлъ твердостью и преломленіемъ. Уд. в. = 3,55. По своему химическому характеру онъ представляетъ вещество еще болѣе индифферентное, чѣмъ графитъ, такъ что въ O онъ горитъ лишь при сильномъ накаливаніи, причемъ по нѣкоторымъ даннымъ слѣдуетъ заключить, что онъ при этомъ переходитъ черезъ стадію графита.

Задача искусственнаго приготовленія алмаза долгое время считалась невоз-

ложной, пока наконец это не удалось Муассану (1893 г.), благодаря применению электрической печи. – Если растворить уголь в расплавленном и накаленном до 3000° железе, то при охлаждении полученного чугуна избыток углерода выделяется, но не в виде алмаза, а в виде графита. Надо было заставить выделяться @ под огромным давлением, что, по мнению Муассана, должно было привести к получению алмаза. Высокое давление было достигнуто тем, что расплавленный и накрытый до 3000° чугун погружался в воду; при этом, так как чугун при переходе из жидкого состояния в твердое увеличивается в объеме, то вследствие быстрого образования твердой оболочки на его поверхности, затвердевание его внутренних частей происходит уже под сильным давлением, и @ выделяется в виде мелких кристаллов алмаза. Чугун затем обрабатывают последовательно: HCl, царской водкой, кипящей H_2SO_4, HF и наконец смесью бертолетовой соли с HNO_3, после чего и получаются несколько прозрачных кристаллов черного цвета, со всеми свойствами алмаза

уд. в. 3-3,5. –

Для этих трех разлитичных видоизменений С существует одна реакция, по кот[орой] они могут быть отличены друг от друга, а именно: смесь берлинской соли с крепкой HNO_3. аморфный уголь при нагревании вполне окисляет, превращая его в газообразные вещества; на алмаз смесь эта не действует, а графит она переводит в так наз. „графитовую кислоту" – желтое, кристаллическое, кислотное вещество.

Соединения углерода с кислородом.

Углерод с кислородом образует два соединения:

CO_2 – угольный ангидрид (углекислый газ)

CO – окись углерода.

Оба эти соединения представляют собою бесцветные газы и оба образуются при прямом соединении С с О (при горении С), причем при полном доступе воздуха всегда образуется высшее соединение CO_2; наконец, оба эти соединения чрезвычайно легко переходят одно в другое: CO, горя

образуется CO_2, наоборот CO_2, проходя над раскаленным углем, дает CO.

Угольный ангидрид.

CO_2.

Угольный ангидрид находится в природе как в свободном состоянии, так и в равнообразных соединениях. Свободный он всегда содержится в воздухе (0,04%), что и понятно, т. к. он образуется при всех процессах окисления углеродистых веществ: горении, гниении, дыхании растений и животных; свободный же он выделяется в трещины земли во многих вулканических местностях (Собачья пещера близ Неаполя), а также находится растворенным во всех водах, а в особенности в водах некоторых минеральных источников. Находясь в атмосфере, он или растворяется в текучих водах, или же увлекается из атмосферы дождевыми каплями и проникает в землю, где, встречая основания, и образует различные соли; напр., углекислую известь, громадные залежи которой

встречаются в природе в виде мрамора, мела ($CaCO_3$), известняка и пр.

Получение. – Углекислый кальций обыкновенно получают, разлагая кислотами углекислые соли. Обыкновенно, для этого берут мрамор и действуют на него на холоду соляной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

При этом происходит реакция двойного обмена, результатом которой должна была-бы явиться угольная кислота H_2CO_3; но она весьма непрочна и тотчас-же разлагается на CO_2 и воду.

HCl обычно употреблять для проведения этой реакции потому, что получающийся $CaCl_2$ легко растворим в воде, почему он и не мешает ходу реакции; если-же взять, напр., H_2SO_4, то получается нерастворимое соединение – $CaSO_4$ – гипс, который облегает мрамор и препятствует дальнейшему действию на него кислоты. Вместо мрамора можно взять и какую нибудь другую разновидность углекальциевой соли, напр., мел; но это неудобно в том отношении, что этот последний есть вещество весьма пористое и кислоты действуют на него

настолько энергично, что реакцией трудно управлять. – В практике, для получения больших количеств CO_2, напр., при производстве искусственных минеральных вод, иногда употребляют „магнезит" – природную углекислую соль $MgCO_3$, на кот. действуют при накаливании H_2SO_4, что не представляет неудобств, так как $MgSO_4$ в воде растворима.

Свойства. – Угольный ангидрид есть бесцветный газ без запаха, но со слабым кисловатым вкусом. Так как он. в 1½ раза тяжелее воздуха, [уд. в. его = 1,53 (возд. = 1) или 22 (H_2 = 1)], то он трудно диффундирует, т. е. смешивается с воздухом, почему его можно переливать из одного сосуда в другой, как жидкость. Можно показать на опыте большой уд. вес CO_2, а также то, что он располагается слоями: если взять большой сосуд, в крышке на равной высоте поместить ряд зажженных свечек, то пустивши затем в сосуд CO_2 через трубку, доходящую до дна этого помещения, увидим, что свечки начнут гаснуть одна за другой, начиная с нижней. (*)

Так как CO_2 есть продукт полнаго сгоранія, то онъ и не способенъ поддерживать горѣніе, а, слѣд., и дыханіе: зажженная свѣча, S, P въ немъ гаснутъ. Это зависитъ также и отъ того, что CO_2 есть соединеніе весьма прочное, такъ что развиваемаго горящими S, C, P тепла оказывается недостаточнымъ для его разложенія; нѣкоторые-же металлы, напр., K, Mg, выдѣляющіе при горѣніи большое количество тепла, будучи накалены горятъ въ атмосферѣ CO_2, причемъ образуется окись металла и выдѣляется уголь.

Угольный ангидридъ самъ по себѣ ядовитъ, и если животныя умираютъ въ атмосферѣ, содержащей его большое количество, то это происходитъ лишь вслѣдствіе недостатка

(*) Большой уд. вѣсъ CO_2 объясняетъ намъ и нѣкоторыя природныя явленія, напр., существованіе „Собачьей Пещеры" близъ Неаполя, на днѣ коей постоянно скопляется слой CO_2, вышиною около аршина. Человѣкъ можетъ стоять въ этомъ гротѣ, потому что онъ будетъ дышать чистымъ воздухомъ, собаки-же и др. мелкія животныя, попадая въ слой CO_2, задыхаются.—

О, вследствіе того, что CO_2 препятствуетъ притеканію О къ легкимъ животнаго.

При давленіи въ 36 атм. при 0° CO_2 сгущается въ жидкость, кипящую при (-78°); такая жидкая углекислота сохраняется въ цилиндрахъ изъ кованаго желѣза и применяется для равномѣрныхъ техническихъ цѣлей.

Если открыть кранъ прибора, содержащаго жидкую CO_2, то эта послѣдняя, выходя, тотчасъ-же застываетъ въ бѣлую снѣгообразную массу, и это объясняется тѣмъ, что при испареніи на воздухѣ жидкая CO_2 поглощаетъ огромное количество тепла. Такъ какъ твердый CO_2 есть дурной проводникъ тепла, то онъ испаряется весьма медленно; если положить его на руку, то онъ почти не охлаждаетъ кожи, не смотря на свою низкую t°; это можно объяснить тѣмъ, что онъ не прикасается непосредственно къ кожѣ, т. к. всегда между нимъ и кожей выдѣляется углекислый газъ, мѣшающій этому соприкосновенію. Если-же этотъ кусочекъ снѣгообразной CO_2 сжать между пальцами, то получается сильное отмораживаніе: кожа бѣлѣетъ и

чувствуется боль, как-бы от сильного ожога.

Будучи смешана с горючим эфиром, твердая CO_2 лучше проводит теплоту и потому применяется для получения низких tt°; так, в бензиновом пространстве эта смесь дает t° = = (-140°).

В воде CO_2 растворяется довольно обильно: при 0° 1 об. H_2O растворяет 1,8 об. CO_2. Такой раствор имеет свойства слабой кислоты, напр., с основаниями дает соли, окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красноватый цвет, исчезающий при высыхании бумажки, вследствие улетучивания CO_2. Но самый гидрат - угольная кислота - не получена, т. к. легко распадается на CO_2 и воду. Соли-же ея являются весьма прочными; все они имеют такой состав, как бруто-бы производные от гидрата состава: H_2CO_3: Na_2CO_3, $CaCO_3$ и т. п. Большая часть ея солей нерастворимы. Исключение составляют соли щелочных металлов: K, Na, NH_4, Li, хотя углекислый литий уже растворяется плохо. Особенно легко получаются характерные ос-

оки солей щелочно-земельных металлов: Ca, Ba, Sr и Mg, для крых некоторыя из кислых солей еще растворимы, но средняя - нет. Этим пользуются как для качественнаго, так и для количественнаго определения CO_2: если взять, напр., гидрат окиси бария и взбалтывать его с воздухом, то получается осадок, по количеству кого можно судить о содержании CO_2 в воздухе.

Окись углерода.

CO.

Окись углерода образуется при неполном сгорании угля, а также при пропускании углекислаго газа через раскаленный уголь:

$$C + CO_2 = 2CO.$$

Для получения-же чистой CO пользуются свойством H_2SO_4 отнимать воду и даже элементы воды от всевозможных соединений; так, она отнимает воду от щавелевой кислоты, причем образующийся ангидрид щавелевой кислоты C_2O_3 тотчас-же разлагается на CO_2 и CO:

$$C_2H_2O_4 - H_2O = CO_2 + CO.$$

получающуюся-же при этомъ CO_2 легко удалить, пользуясь легкою поглощаемостью ея щелочами.

Свойства.- Окись углерода есть безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса, весьма трудно сжижаемый въ жидкость и весьма мало растворимый въ водѣ. По своему химическому характеру она индифферентна тѣла, что способна ко многимъ реакціямъ соединенія; т. к. представляетъ собою вещество, недостигшее предѣла насыщенія, свойственнаго углероду. Такъ, CO легко воспламеняется и горитъ на воздухѣ слабо-свѣтящимся голубоватымъ пламенемъ, превращаясь въ CO_2; смѣсь ея съ O взрываетъ отъ дѣйствія искры. Вслѣдствіе своей легкой окисляемости, CO дѣйствуетъ, какъ сильный возстановитель; такъ, если через накаленную окись мѣди пропускать CO, то получается металлическая мѣдь и CO_2. - Горѣніе тѣла въ CO трудно; только K развлекаетъ ее при накаливаніи съ выдѣленіемъ свободнаго угля.

Окись углерода не поддерживаетъ дыханія и весьма ядовита; вредное

ея дѣйствіе на организмъ обусловливается тѣмъ, что она съ гемоглобиномъ крови даетъ такое-же молекулярное соединеніе, какъ и O. Такое-же молекулярное соединеніе съ гемоглобиномъ образуетъ, между прочимъ, и CO_2, но если на соединеніе гемоглобина съ CO_2 подѣйствовать O, то этотъ послѣдній вытѣснитъ CO_2; въ соединеніе-же гемоглобина съ CO, кислородъ CO не вытѣсняетъ.

Вредное дѣйствіе угара также обусловливается CO, образующейся въ печахъ, если труба закрыта слишкомъ рано.(*)

Въ дополненіе къ статьѣ объ CO_2 и CO упомянемъ еще объ одномъ углеродистомъ соединеніи - хлорокиси углерода $COCl_2$, называемой иначе „фосгеномъ". - Окись углерода, какъ мы уже говорили, есть соединеніе ненасыщенное, способное поэтому соединяться не только съ O, но и со многими другими тѣлами; такъ, подъ вліяніемъ свѣта она присоединяетъ

(*) Окись углерода запаха не имѣетъ; характерный же запахъ угара есть лишь счастливая случайность - онъ зависитъ отъ тѣхъ несгорѣвшихъ частей дерева, крыя остались еще въ печи и крыя раскаляются при высокой $t°$ CO_2 въ CO.

Cl и образуетъ SCl_2 - безцвѣтный газъ, удушливаго запаха, легко сгущающійся въ жидкость.

Сѣрнистый углеродъ.

CS_2.

Съ сѣрою углеродъ даетъ соединеніе, вполнѣ аналогичное высшему его кислородному соединенію CO_2, именно: сѣрнистый углеродъ CS_2. Соединеніе это получается прямымъ соединеніемъ S съ C, если пары S пропускать черезъ накаленный уголь. Обыкновенно для этого поступаютъ слѣд. образомъ. - Глиняная реторта, имѣющая форму бутыли, вставляется въ печь, дающую высокую t° (ярко-красное кал.); черезъ горло этой реторты проходятъ двѣ трубки: одна отводящая и другая широкая фарфоровая, доходящая до самаго дна сосуда. Реторта наполняется кусками древеснаго угля, а черезъ фарфоровую трубку бросаютъ въ нее куски S, края, падая внизъ, плавится, переходитъ въ пары, а эти послѣдніе, проходя черезъ слой накаленнаго угля, даютъ CS_2, который и проводится сначала черезъ сульфовы стклянки, гдѣ улавливается S, не вошедшая въ реак-

чію, а потомъ въ сильно охлаждаемый пріемникъ. Первый продуктъ обыкновенно бываетъ нечистъ, а содержитъ нѣкоторыя примѣси, главнымъ образомъ S и SO_2, для освобожденія отъ крыхъ его промываютъ сначала въ слабомъ растворѣ углекислой щелочи, а затѣмъ подвергаютъ вторичной перегонкѣ. Но все таки перегонкой вполнѣ освободить CS_2 отъ примѣсей нельзя, почему предполагаютъ, что существуетъ еще другое соединеніе C съ S, состава CS, примѣсь крайне и обусловливаетъ характерный для CS_2 противный запахъ. Совершенно чистый CS_2 получается при долгомъ отстаиваніи его съ металлической или хлорной ртутью до тѣхъ поръ, пока поверхность этой послѣдней не перестанетъ чернѣть.

Свойства. - Очищенный CS_2 представляетъ собою безцвѣтную, сильно преломляющую свѣтъ жидкость, съ довольно пріятнымъ эфирнымъ запахомъ, уд. в. 1,3. Онъ весьма летучъ, кипитъ при 47°, гревъ крайне легко воспламеняется и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя CO_2 и SO_2. Воспламеняется онъ гораздо легче другихъ горючихъ веществъ, напр., скипидаръ эфи-

ра: для того, чтобы онъ воспламенился, достаточно прикосновенія къ нему нагрѣтой стеклянной палочки. - Въ качествѣ аналога CO_2, CS_2 имѣетъ кислотныя свойства. Въ водѣ онъ нерастворимъ, но въ щелочахъ, особенно въ сернистыхъ, растворяется очень легко, давая сульфосоли:

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3.$$

Одно изъ замѣчательныхъ свойствъ CS_2, это его способность растворять многія вещества, нерастворимыя въ другихъ жидкостяхъ, напр., P, S, каучукъ, на чемъ и основано главное примѣненіе его въ техникѣ; вредное-же дѣйствіе его паровъ на мелкіе организмы объясняетъ намъ его примѣненіе для уничтоженія фтиріоксеры и пр.

Соединенія углерода съ азотомъ.

Во всѣхъ соединеніяхъ C съ N принимаютъ существованіе особой одноатомной группы CN, наз. „синеродомъ" или „ціаномъ". Группа эта во многихъ отношеніяхъ является сходной съ галлоидами; такъ, она способна прямо соединяться съ металлами: K, Na, образуя соли, подобныя галло-

ными солями этих металлов; напр., K при накаливании горит в CN, давая синеродистый калий KCN, подобный KCl, что видно из следующих реакций двойного обмена:

$$KCN + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCN$$
$$KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl,$$

словом, эта группа реагирует, как самостоятельный элемент. Сходство ея с самостоятельными элементами видно и из следующаго обстоятельства: в свободном состоянии частица CN не существует, а тотчас-же по выделении она сдваивается, т. е. принимает вид $(CN)_2$ или C_2N_2, подобно Cl, существующему в свободном состоянии только в виде двухатомной частицы.

В виду этих свойств синерода ему и был предложен особый знак, как элементу: Cy.

Получение. Углерод с N прямо не соединяются, что и следовало ожидать в виду индифферентности их обоих при низких t°t°; при накаливании это соединение также не происходит, но при накаливании в присутствии щелочей C с N соединяются в силу прибавочнаго средства

металла основания къ цианогенной образовательной цианъ. Этимъ обстоятельствомъ и пользуются при приготовленіи соединеній ціана, причемъ на практикѣ не берутъ C и N готовыми, а въ видѣ органическихъ азотистыхъ соединеній. Операцію при этомъ ведутъ слѣд. образомъ: берутъ органическія азотистыя вещества, преимущественно животнаго происхожденія: рога, шерсть, копыта и т.п., смѣшиваютъ ихъ съ поташемъ K_2CO_3 и затѣмъ подвергаютъ сильному накаливанію. При этомъ органическія вещества разрушаются, образуя C и N, кот., находясь въ состояніи выдѣленія, образуютъ CN, а этотъ послѣдній съ K поташа даетъ KCN, кот. и извлекается выщелачиваніемъ. На практикѣ обыкновенно готовятъ не прямо KCN, а его двойную соль: $4KCN.Fe(CN)_2$, такъ наз. „желтую кровяную соль", для чего къ смѣси органическихъ веществъ съ K_2CO_3 прибавляютъ еще Fe. Причина этому слѣдующая: $4KCN.FeC_{12}$ употребляется гораздо больше, чѣмъ KCN, т.к. она гораздо прочнее, хорошо кристаллизуется, почему можетъ

быть получена от чистой, и наконец, в противоположность KCN, - ядовита.

Синерод.

$(CN)_2$.

Свободный синерод получается при прокаливании синеродистой ртути $HgCy_2$:

$$HgCy_2 = Hg + Cy_2.$$

Он представляет собою бесцветный газ с острым запахом, крайне ядовитый, как и большинство его соединений; зажженный на воздухе он горит красивым пурпуровым пламенем, образуя CO_2 и N.

Кроме газообразного синерода известно и другое его видоизменение. Если довести разложение $HgCy_2$ до конца, то в реторте остается бурое порошковатое вещество, представляющее собой видоизменение циана, так наз. „паранциан"; это тот же циан, но в уплотненном состоянии: $(CN)_3$ - вещество весьма прочное, лишь при продолжительном накаливании переходящее в обыкновенное видоизменение циана - CN. - Это явление уплотнения, носящее название „поли-

хлорирации" является весьма характерным вообще для цианистых соединений: $CyCl$, Cy_3Cl_3, $HCy - H_3Cy_3$ и др.

Соединения синерода.

Синеродисто-водородная HCy. кислота.

Водородом циан дает соединение, подобное галоидо-водородным кислотам, - синеродисто-водородную или синильную кислоту HCy. Кислота эта получается разложением синеродистых металлов кислотами.

$$KCy + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCy.$$

Но на практике этот способ не применим по той причине, что HCy есть кислота весьма слабая, легко вытесняемая другими даже слабыми кислотами из ея соединений, и потому при употреблении даже весьма слабой H_2SO_4 реакция идет настолько бурно, что ее трудно управлять. Поэтому вместо KCy употребляют желтую кровяную соль или железисто-синеродистый калий: $4KCy.FeCy_2$, соединение более прочное, чем KCy, на кот. и действуют H_2SO_4 при

нагрѣваніи. Въ виду сильной ядовитости и летучести HCl, готовятъ всегда сперва водный растворъ ея, причемъ принимаютъ равличныя предосторожности. Такъ, конецъ реторты, въ кой помѣщается смѣсь ч. KCl. $FeCl_2$ и H_2SO_4 отгибаетъ кверху (Рис. № 47) и соединяется сперва съ обратнымъ холодильникомъ, а затѣмъ съ пріемникомъ, также хорошо охлаждаемымъ. Выдѣляющаяся HCl улавливается въ парахъ воды; пары эти сгущаются еще въ носикѣ реторты и стекаютъ въ эту послѣднюю обратно; HCl-же проходитъ далѣе, охлаждается и сгущается въ пріемникѣ. Т. о. получается все-таки водная кислота, т. к. часть паровъ воды достигаетъ пріемника; въ нее вносятъ осторожно (во избѣжаніе нагрѣванія) $CaCl_2$, поглощающій воду, и продолжаютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока $CaCl_2$ не перестанетъ расплываться. Т. к. HCl совершенно нерастворима въ водномъ растворѣ $CaCl_2$, то она всплываетъ наверхъ; ее сливаютъ и перегоняютъ осторожно при слабомъ нагрѣваніи жидкости и сильномъ

охлажденіи пріемника.

Свойства. - Синильная кислота есть бевцвѣтная, летучая жидкость съ характернымъ запахомъ горькихъ миндалей. Уд. в. 0,7; точка кипѣнія = 26°. Она представляетъ собою соединеніе весьма непрочное; особенно-же легко разлагается, даже подъ вліяніемъ свѣта, безводная HCN. Водный растворъ HCN разлагается т. о., что выдѣляется NH_3 и муравьиная кислота, кры̀е, соединяясь между собою, образуютъ муравьино-кислый аммоній:

$$HCN + 2H_2O = H_2CO_2 + NH_3$$
$$H_2CO_2 + NH_3 = CH(NH_4)O_2.$$

При разложеніи безводной HCN происходятъ равнообразныя и пока еще не изслѣдованныя реакціи, но во всякомъ случаѣ замѣчается выдѣленіе газовъ. Поэтому весьма опасно сохранять безводную HCN въ запаянныхъ сосудахъ, кры̀е отъ внутренняго давленія легко могутъ лопнуть.

Синильная кислота есть одинъ изъ сильнѣйшихъ ядовъ: одна капля безводной кислоты, помѣщенная на языкъ собаки, производитъ моментальную смерть. Дѣйствіе ея заключается въ томъ, что она произво-

ющее паралич всей нервной системы, в виду чего она в весьма малых дозах и употребляется в медицине, как средство, успокаивающее нервную систему (лавровишневыя капли).

Синильная кислота образуется при разложении зерен некоторых плодов: миндаля, вишни, персика и др. В зернах этих плодов собственно не содержится готовой HCN; эта послѣдняя образуется лишь при растираніи этих зерен, когда появляется и характерный запах горького миндаля, что объясняется слѣдующим образом. — В зернах этих плодов, напр., в горьком миндалѣ, находится азотистое вещество, сложного состава, принадлежащее к разряду „глюковитов" и носящее названіе „амигдалина"; оно может быть извлечено различными способами и представляет собою бѣлое кристаллическое вещество, способное под вліяніем различных условій присоединять к себѣ воду и при этом распадаться на 3 вещества: 1) синильную кислоту HCN; 2) сахар или глюковуг - $C_6H_{12}O_6$ и 3) бензойный альдегид - C_7H_6O.

Въ зернахъ миндаля содержится еще другое вещество - эмульзинъ, способное дѣйствовать на амигдалинъ въ такомъ направленіи, что онъ присоединяетъ воду и, какъ-бы, разлагается; эмульзинъ при этомъ дѣйствуетъ, какъ ферментъ (бродильное вещество), т.е. одними лишь своими присутствіемъ. Амигдалинъ и эмульзинъ находятся въ миндалѣ въ равличныхъ несообщающихся между собою ячейкахъ; при разработленіи-же зеренъ эмульзинъ, соприкасаясь съ амигдалиномъ, заставляетъ его дѣйствовать въ вышеказанномъ направленіи, что и обусловливаетъ образованіе HCN.

Въ сладкихъ миндаляхъ амигдалина нѣтъ; поэтому, если къ такому миндальному молоку прибавить амигдалина, то тотчасъ-же появляется характерный запахъ, вслѣдствіе образованія HCN. Этимъ обстоятельствомъ и пользуются въ медицинѣ для приготовленія HCN, прописанной въ извѣстной дозѣ, вводя вычисленное количество амигдалина въ сладкое миндальное молоко.

Соединения синерода съ галогидами.

Въ галлогидами $C\!N$ соединяется прямо, образуя соединенія въ пайныхъ отношеніяхъ, напр., $C\!N\!Cl$.

Хлористый синеродъ.

$C\!N\!Cl$.

Хлористый синеродъ получается при дѣйствіи Cl на $H\!C\!N$:

$$H\!C\!N + Cl_2 = H\!Cl + C\!N\!Cl.$$

Если реакція эта происходитъ въ разсѣянномъ свѣтѣ, то продуктомъ ея является хлористый синеродъ $C\!N\!Cl$ въ видѣ жидкости; при дѣйствіи-же прямого солнечнаго свѣта получается твердое тѣло, представляющее тотъ-же $C\!N\!Cl$, но съ уплотненной частицей, а именно: $C_3N_3Cl_3$.

Синеродная кислота.

$H\!C\!N\!O$.

Подобно галогидамъ; $C\!N$ способенъ давать и кислородныя кислоты; такая кислородная кислота для него извѣстна лишь одна: „синеродная" или „циановая", соотвѣтствующая кислотѣ

хлорноватистой.

Калийная соль этой кислоты может быть легко получена при прокаливании $KClO_3$ с веществами, содержащими избыток O, что основывается на легкой окисляемости $KClO_3$. Для этого сплавляют обыкновенно $KClO_3$ с *сурикомъ*, представляющим собою окисел свинца Pb_3O_4, соединение непрочное, легко отдающее избыток O, переходя в окисел: PbO. — По окончании реакции будет иметь PbO, в воде нерастворимый, и хлорноватокислый калий $KClO_3$, растворимый в воде, крый, слад., легко отделить выщелачиванием.

$KClO_3$ служит для получения всех прочих соединений $HClO_3$. Но свободную $HClO_3$ из него по общему способу, т.е. действуя на него кислотами, получить нельзя, т. к. $HClO_3$ в присутствии воды разлагается:

$$HClO_3 + H_2O = ClO_2 + NH_3$$

и известна лишь в безводном состоянии. Поэтому для приготовления $HClO_3$ избирают другой путь: для этого употребляют ея полимерное соединение, так называемую

„ціануровую" кислоту $C_3N_3H_3O_3$, кот[орая] при нагрѣваніи разлагается, образуя 3 частицы $HCNO$.

Свойства. - Ціановая кислота представляетъ собою жидкость съ острымъ запахомъ, весьма непрочную, легко переходящую въ свой прочный полимеръ - ціануровую кислоту. Изъ солей ея наиболѣе замѣчательна амміачная соль: $CN(NH_4)O$, полученная насыщеніемъ ціановой кислоты амміакомъ или-же при взаимодѣйствіи $KCNO$ съ NH_4Cl:

$$KCNO + NH_4Cl = KCl + CN(NH_4)O.$$

Эта соль замѣчательна по слѣдующему обстоятельству: если ее нагрѣть, то въ ней происходитъ перегруппированіе атомовъ, результатомъ коего является вещество, вырабатываемое животными организмами, именно: „мочевина", которая, какъ показываетъ само названіе, находится въ мочѣ животныхъ и представляетъ собою продуктъ окисленія азотистыхъ соединеній, поступающихъ въ организмъ. Реакція эта, произведенная въ 1828 году Вёлеромъ, имѣла весьма важныя послѣдствія, т. к. мочевина была первымъ изъ ве-

ществъ, вырабатываемыхъ животными органами, кое удалось получить искусственно изъ тѣлъ неорганическихъ.

Мочевина есть такъ наз. „карбамидъ" или иначе: „амидъ угольной кислоты". Въ угольной кислотѣ H_2CO_3, какъ двухосновной, одинъ или оба водныхъ остатка могутъ быть замѣщены амидной группой: NH_2. Мочевина и представляетъ собою H_2CO_3, въ коей оба водныхъ остатка замѣщены NH_2.

$$CO\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\end{matrix}.$$

Если сопоставимъ теперь формулу мочевины съ формулой ціановоамміачной соли, то заключимъ, что составъ ихъ одинъ и тотъ-же, коій можно выразить эмпирической формулой: CN_2H_4O, но расположеніе атомовъ въ тѣлѣ и другомъ соединеніи различное: въ мочевинѣ оба H находятся въ амидныхъ группахъ, одинородной-же группы совсѣмъ нѣтъ, расположеніе-же атомовъ въ аммиачной солѣ должно быть представлено такимъ образомъ:

$$C^{\equiv N}_{-O-NH_4}$$

Мочевина есть кристаллическое бѣлое вещество, легкоплавкое и легко растворяющееся въ водѣ. При продолжительномъ нагрѣваніи или при пропусканіи ея паровъ раскаленную мочевину, она переходитъ, выдѣляя NH_3 въ кислоту ціанурную:

$$3CN(NH_4)O = C_3N_3H_3O_3 + 3NH_3.$$

Этимъ путемъ ціанурная кислота и получается.

Роданистый калій.

$KCNS$.

Подобно другимъ элементамъ, S имѣетъ сѣрнистыя производныя, подобныя его кислороднымъ соединеніямъ. Такъ, для него извѣстна „сѣрно-ціановая" или „родановая" кислота $HCNS$, аналогичная ціановой кислотѣ. Ея соль: $KCNS$ – „роданистый калій" получается весьма легко сплавленіемъ KCN съ S и употребляется въ анализѣ, какъ самый чувствительный реактивъ на соли окиси желѣза: при прилитіи его

къ раствору, содержащему соль окиси Fe, жидкость окрашивается въ темно-малиновый цвѣтъ. Окрашиваніе это происходитъ вслѣдствіе образованія родановаго желѣза; но такъ какъ родановое желѣзо разлагается избыткомъ KCNS, то поэтому слѣдуетъ остерегаться прилитъ избытокъ этого послѣдняго.

Изъ другихъ солей HgNS заслуживаетъ вниманія еще родановая соль окиси ртути, получающаяся при сліваніи крѣпкихъ растворовъ KCNS и хлорной ртути въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка. Она обладаетъ способностью горѣть, давая при этомъ массу пепла несоотвѣтственно большихъ размѣровъ. Такъ какъ при этомъ пепелъ образуетъ длинную вьющуюся ленту, то это и дало поводъ назвать это соединеніе: „фараоновою змѣею".

Конецъ.

Издатель: А. Ивановъ.

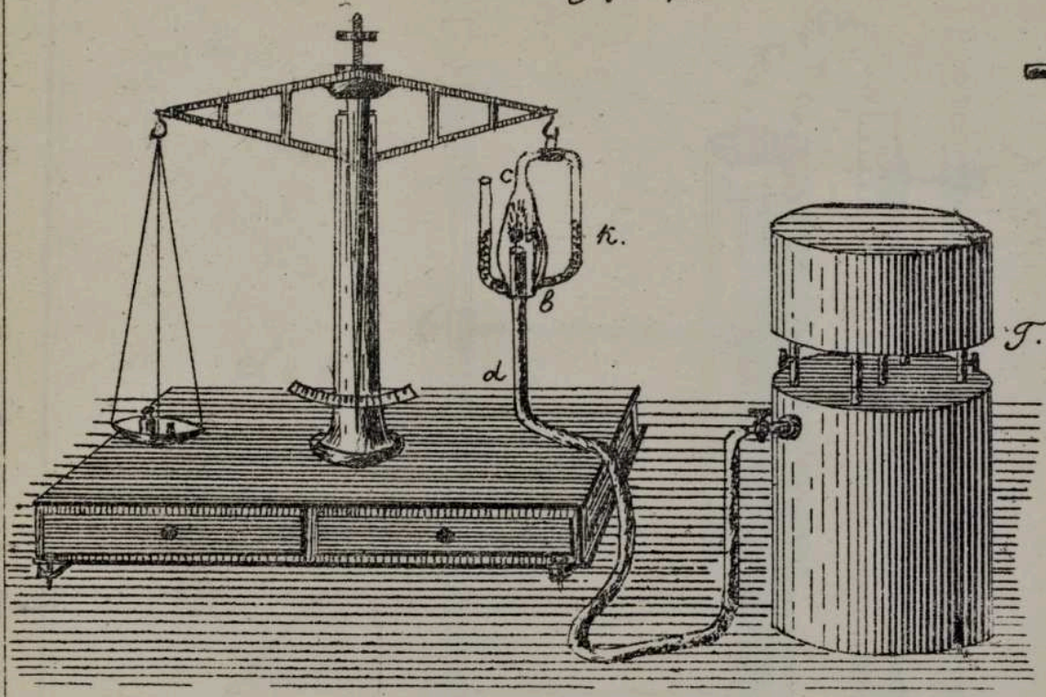
ЧЕРТЕЖИ

КЪ

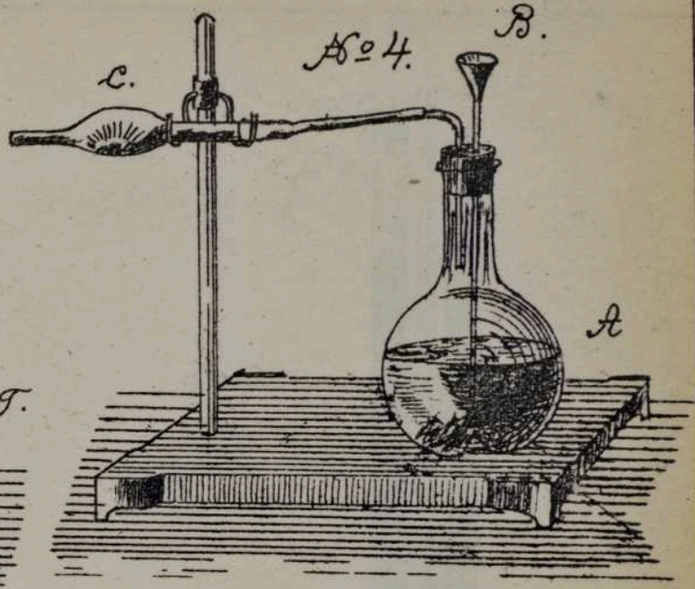
МЕТАЛЛОИДАМЪ.

1898/9 ак. г.

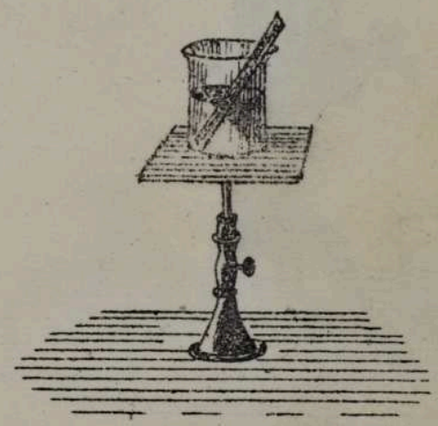
№ 1.



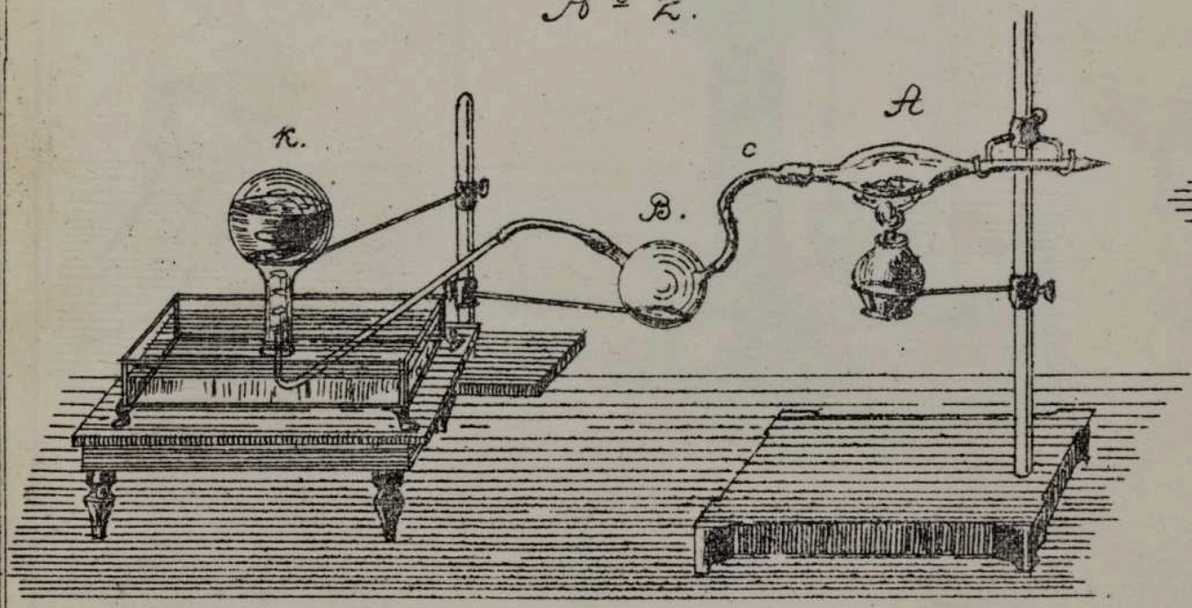
№ 4.



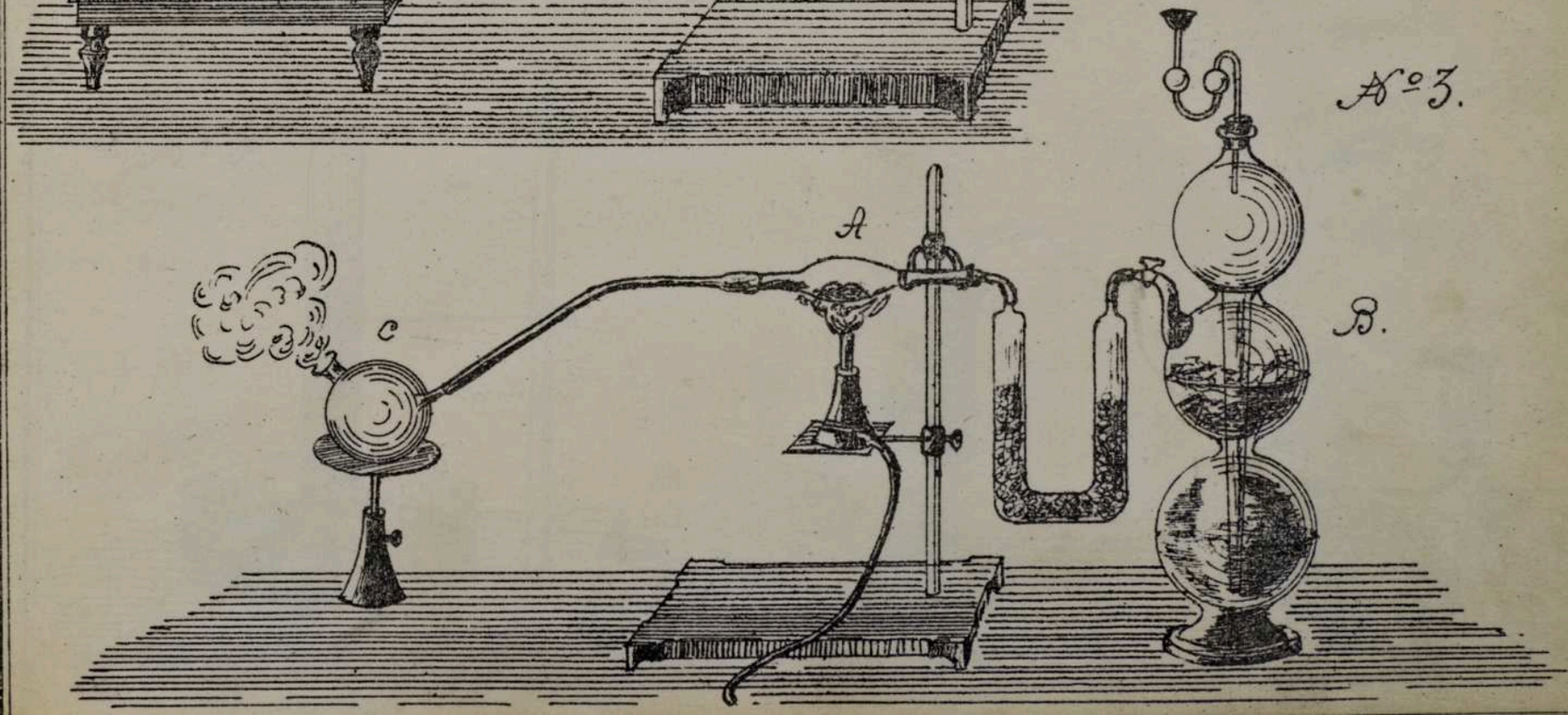
№ 5.



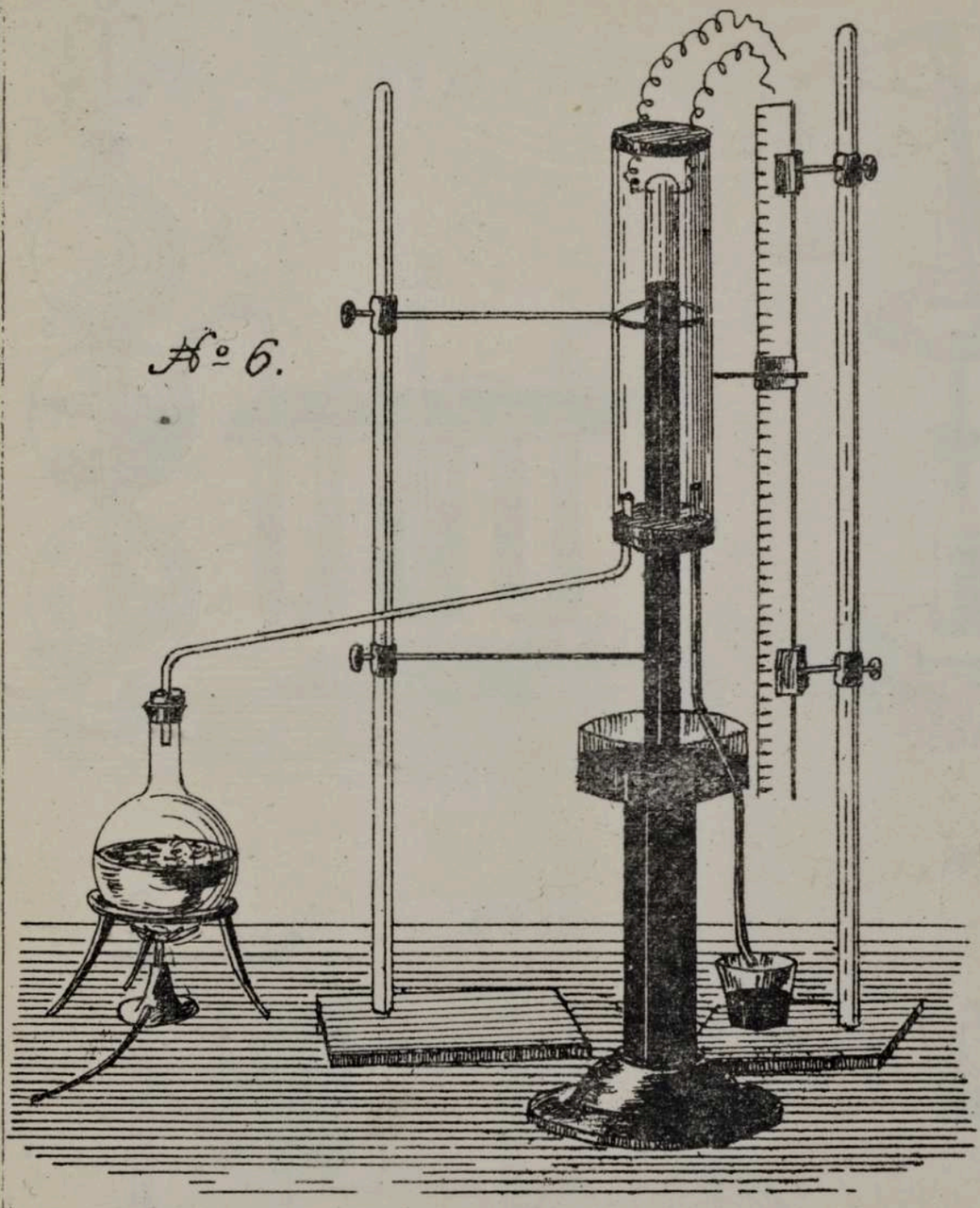
№ 2.



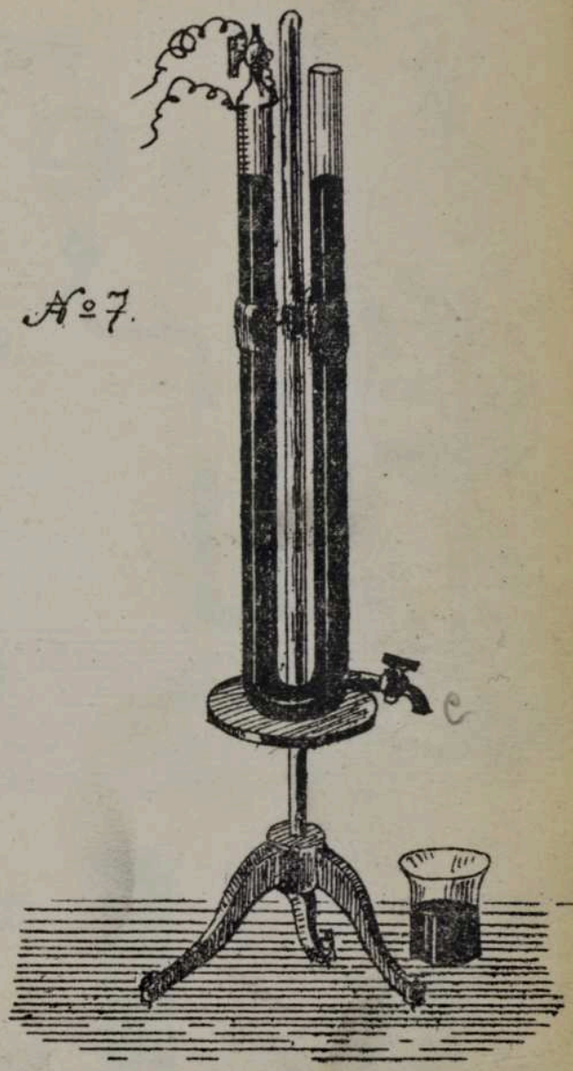
№ 3.



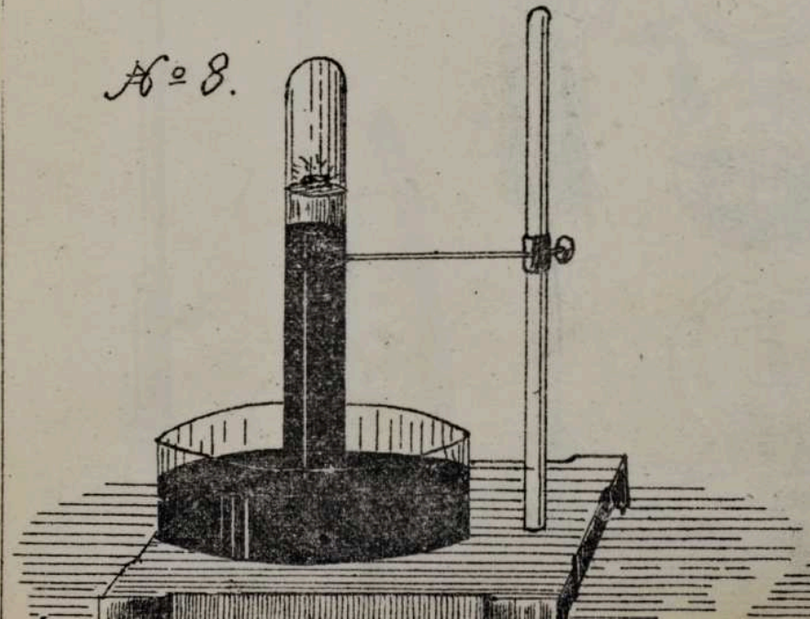
№ 6.



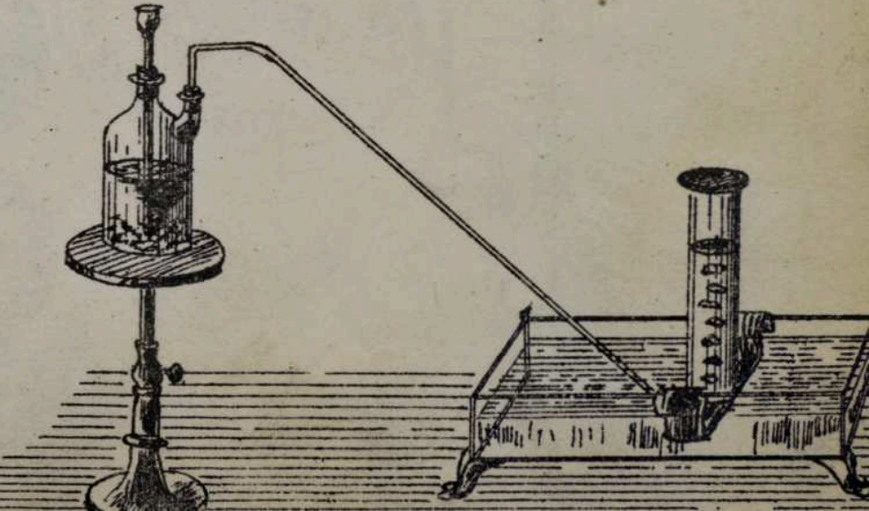
№ 7.



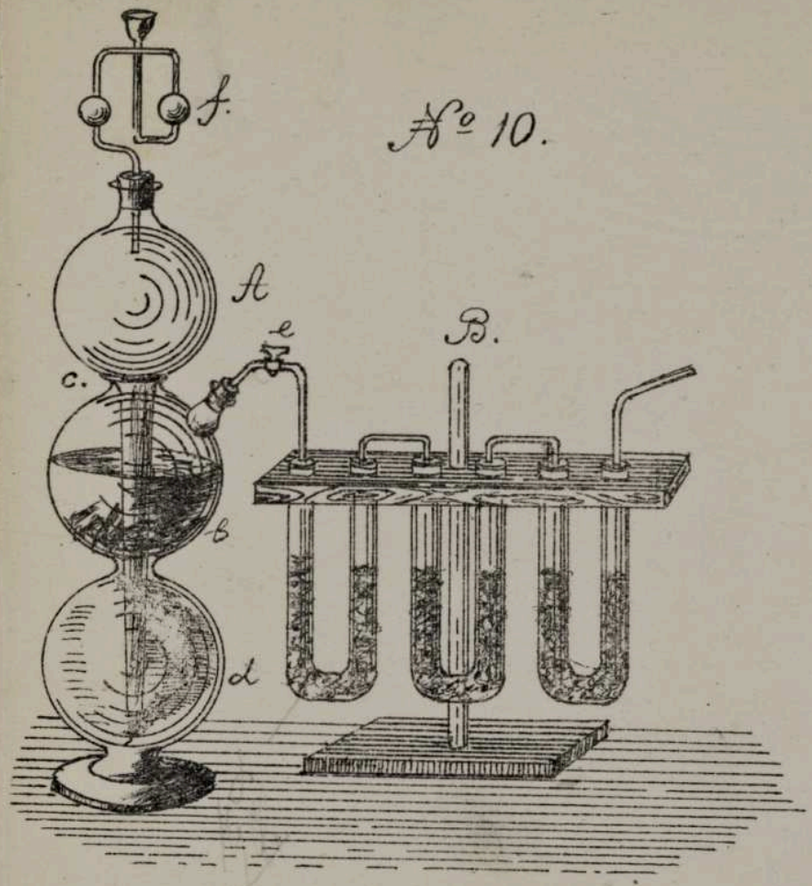
№ 8.



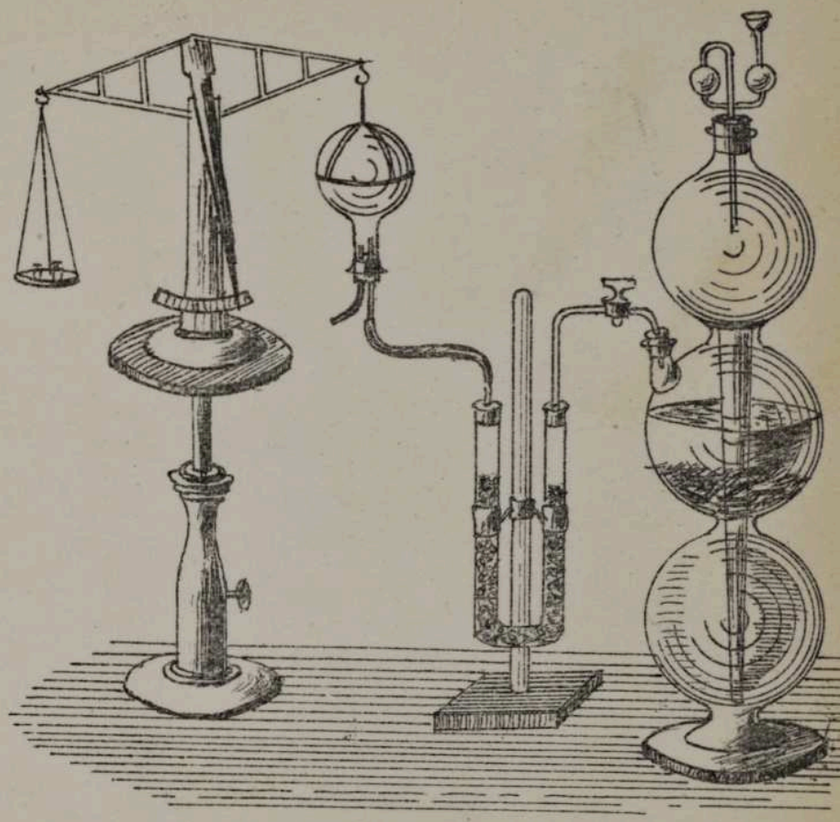
№ 9.



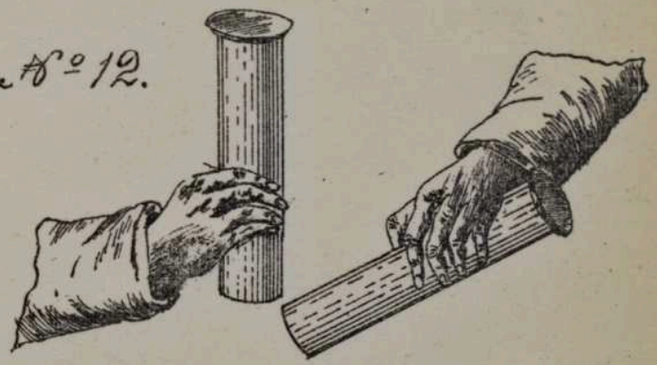
№ 10.



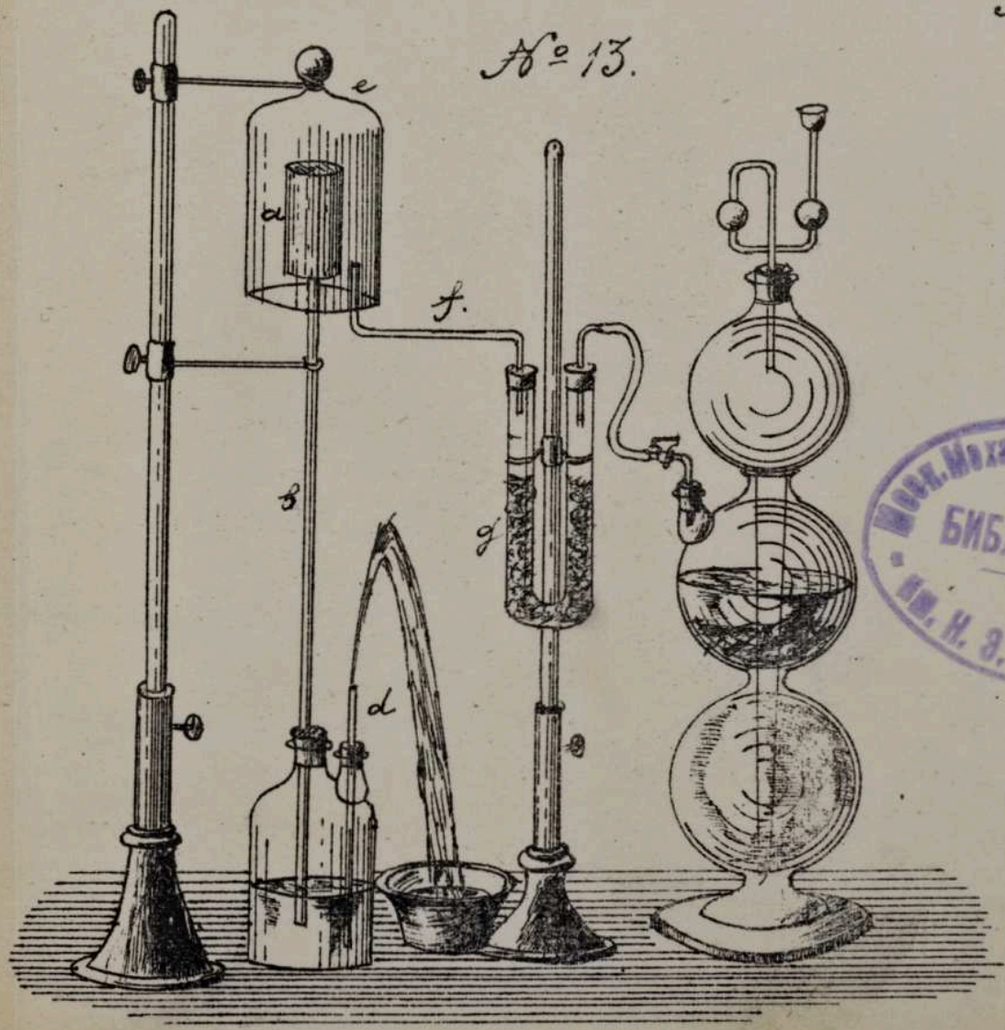
№ 11.



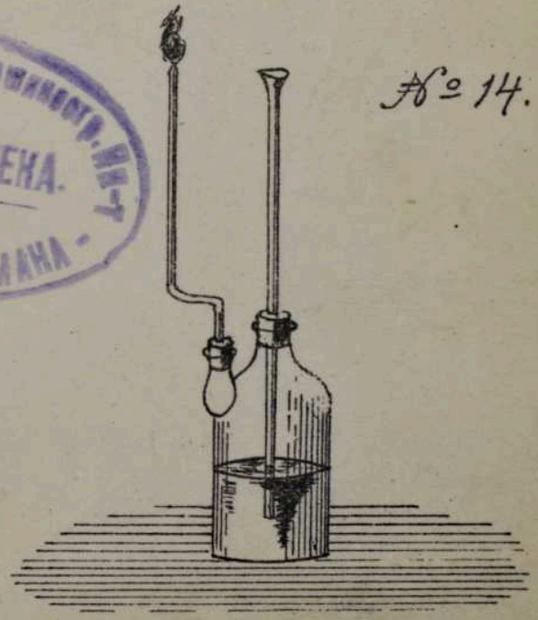
№ 12.



№ 13.

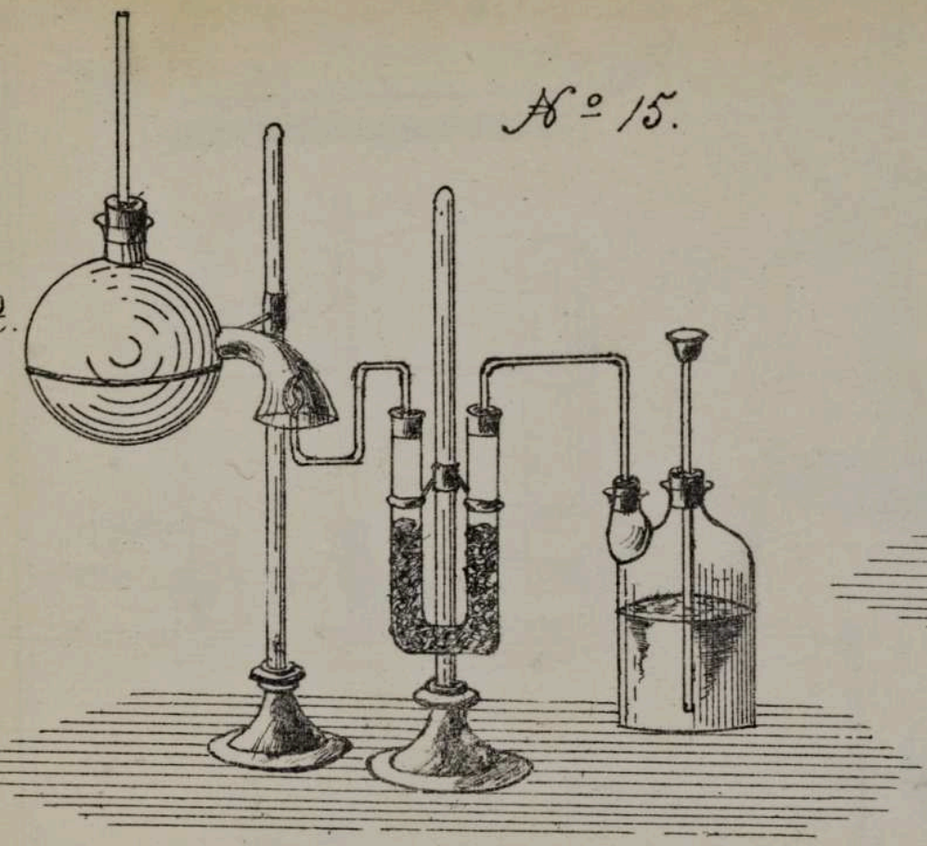


№ 14.

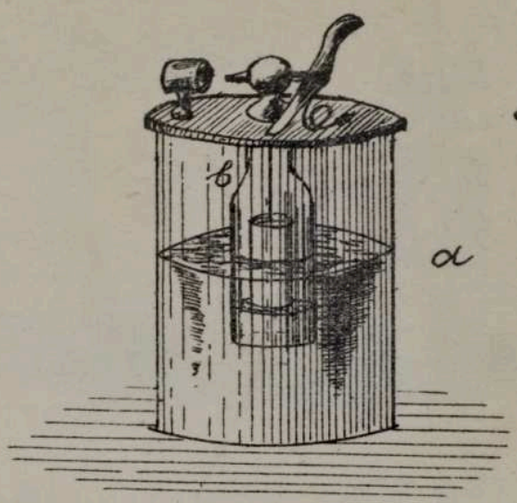


Моск. Механ.-Машиностр. ин-т
БИБЛИОТЕКА.
им. Н. Э. БАУМАНА

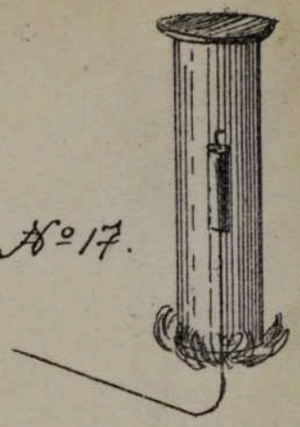
№ 15.



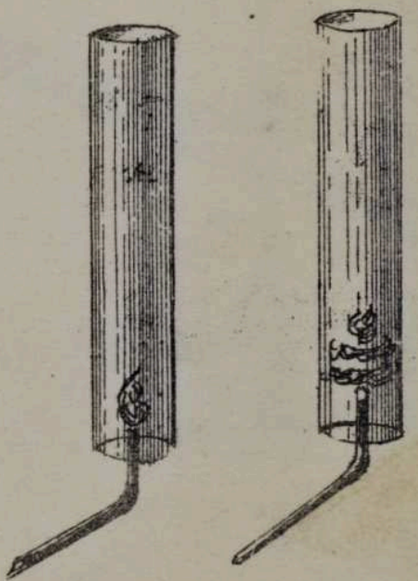
№ 16.



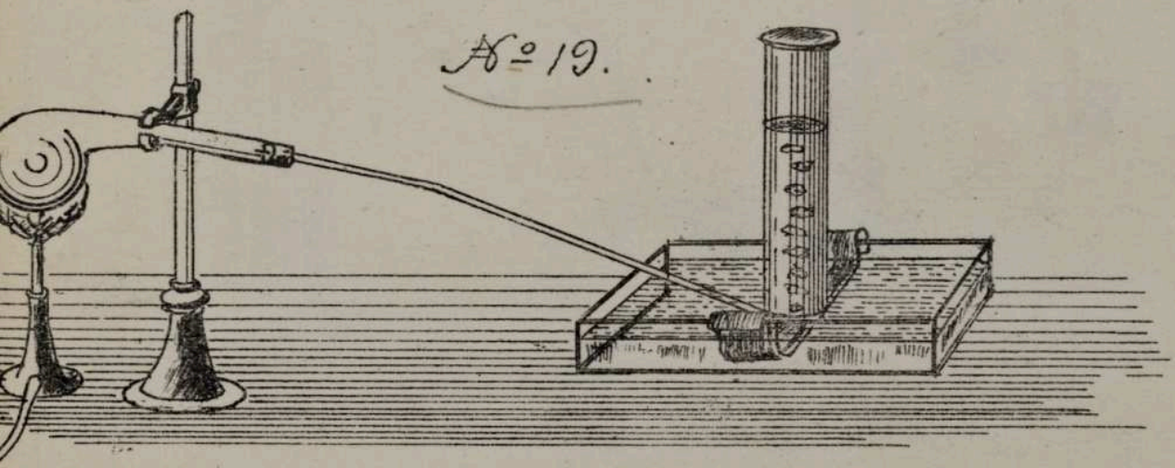
№ 17.



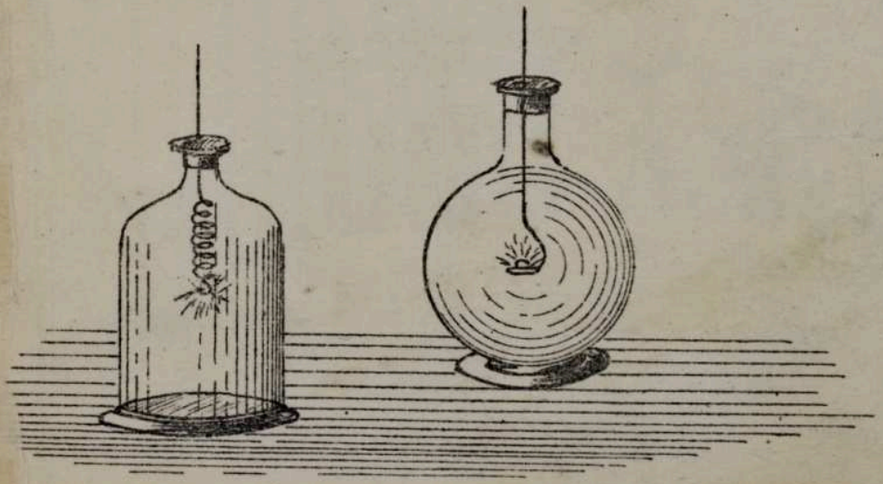
№ 18.



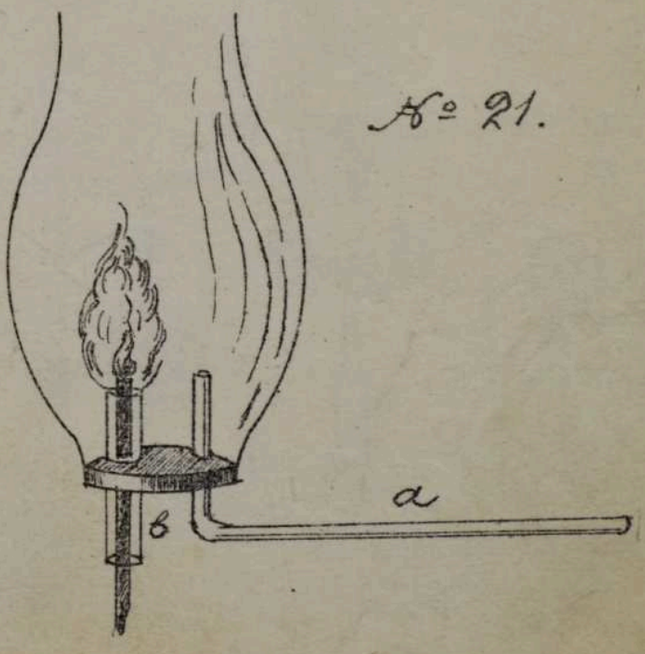
№ 19.



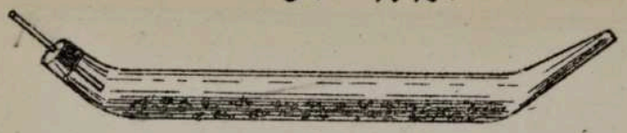
№ 20.



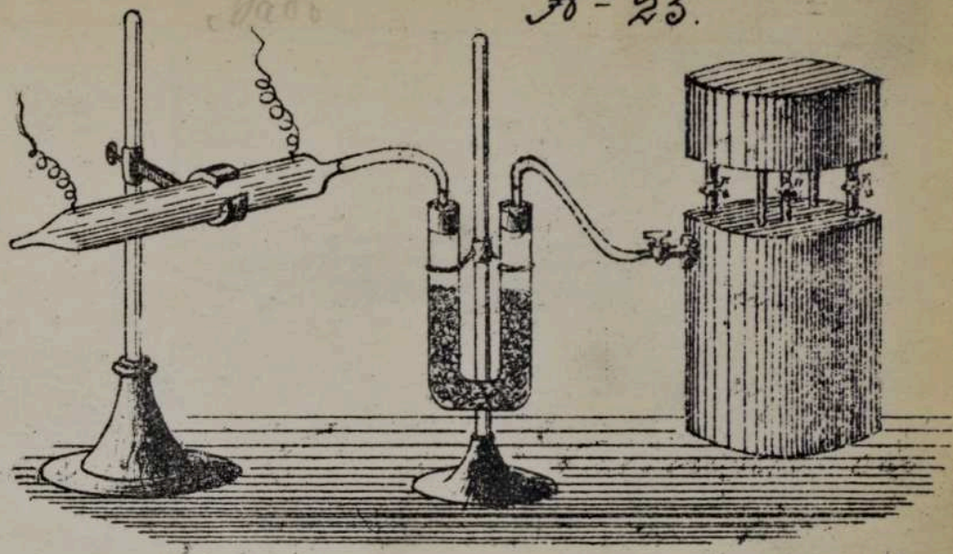
№ 21.



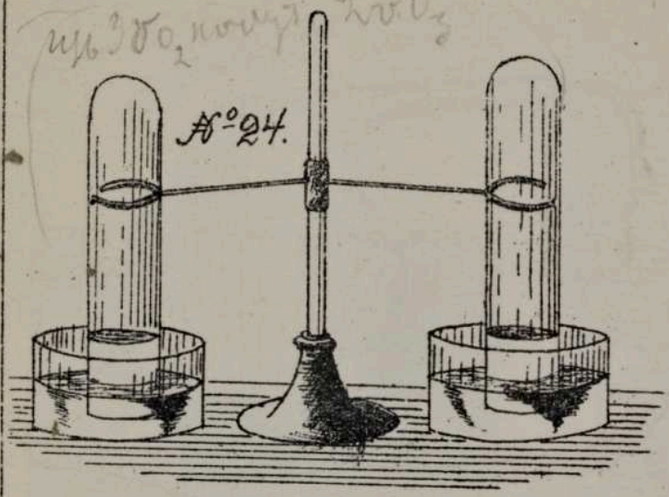
№ 22.



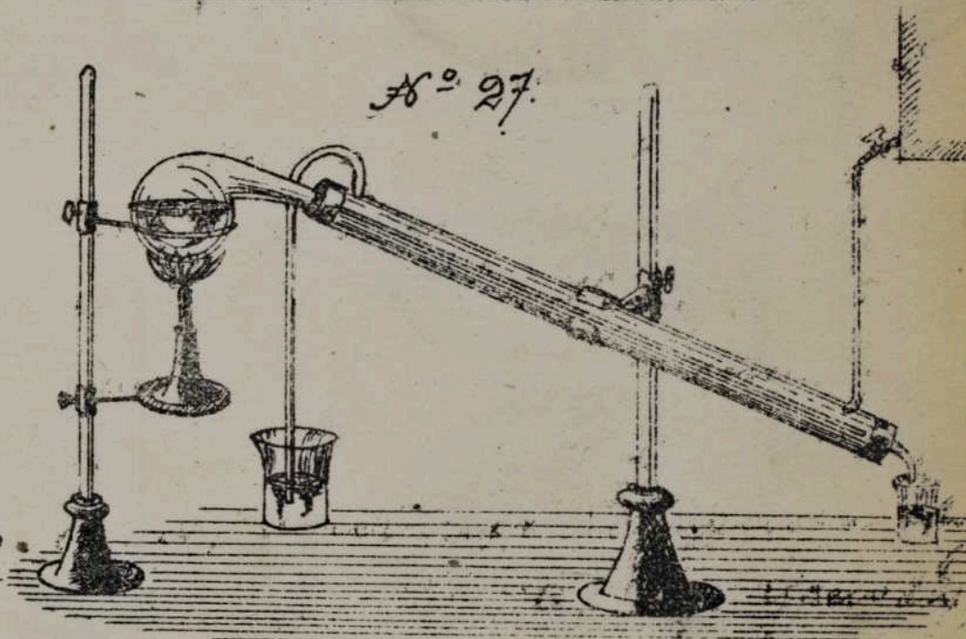
№ 23.



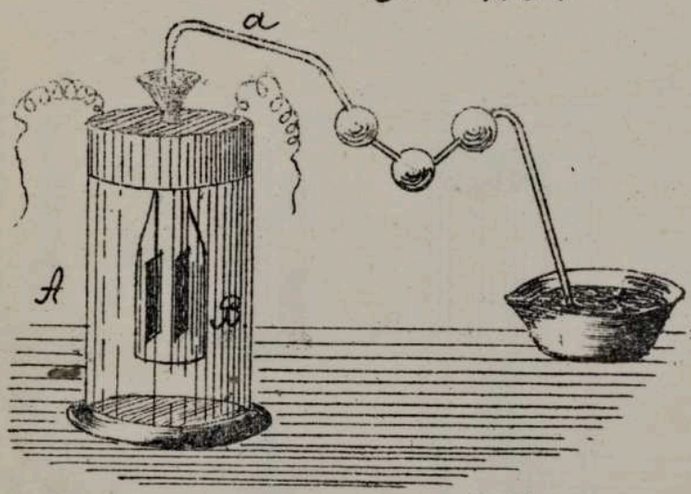
№ 24.



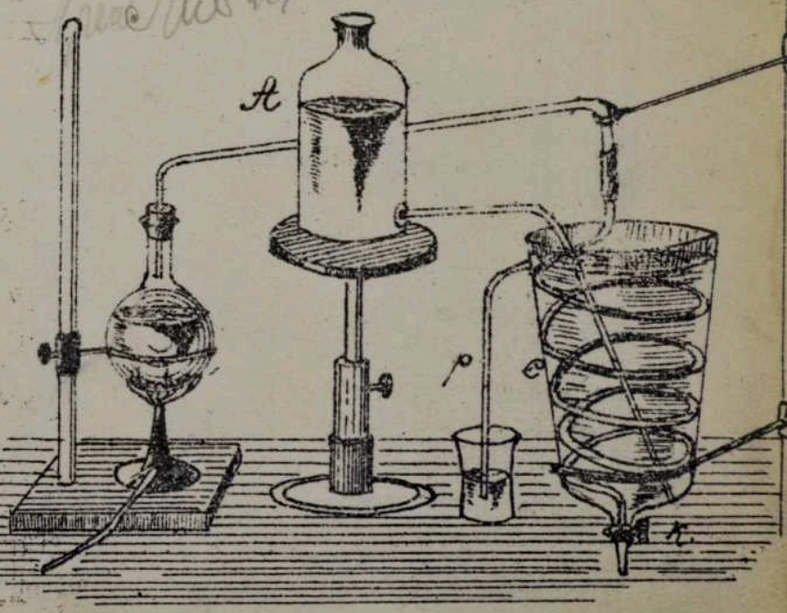
№ 27.



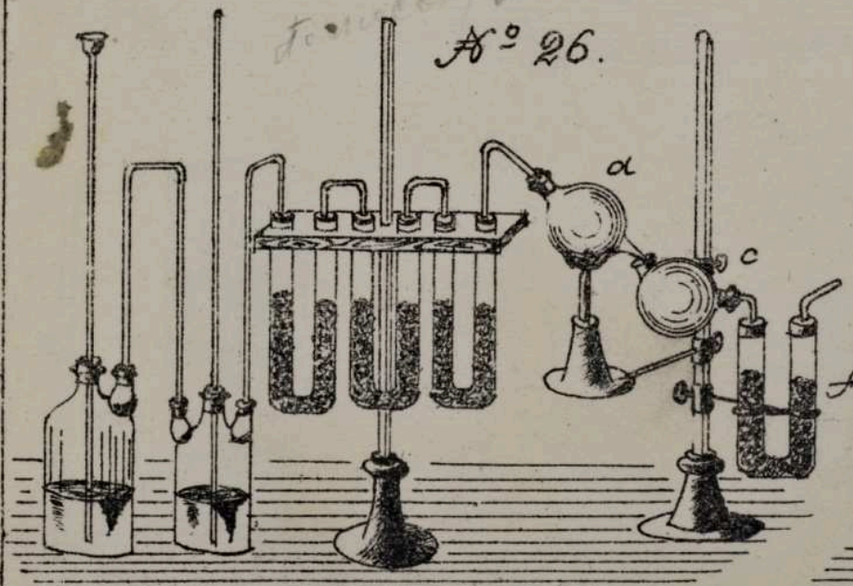
№ 25.



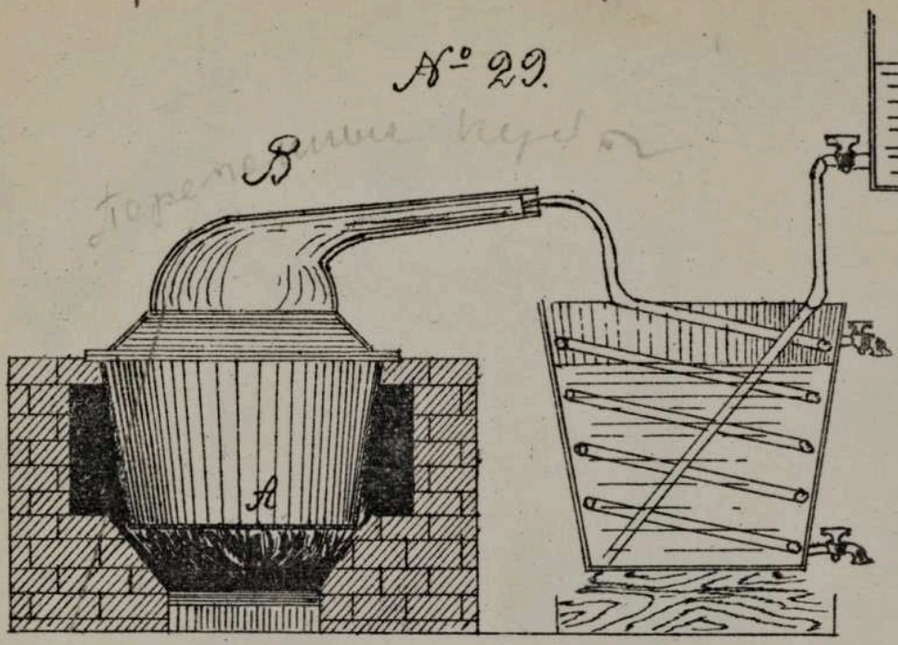
№ 28.



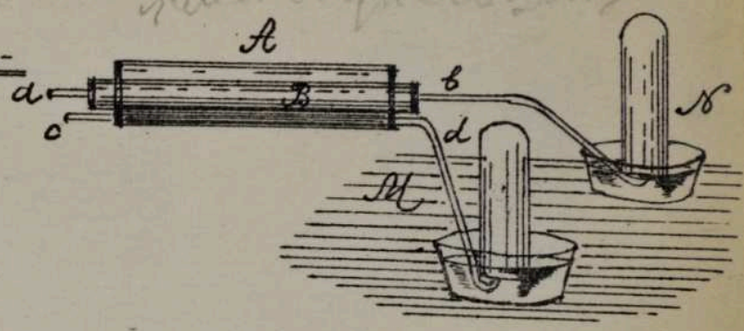
№ 26.



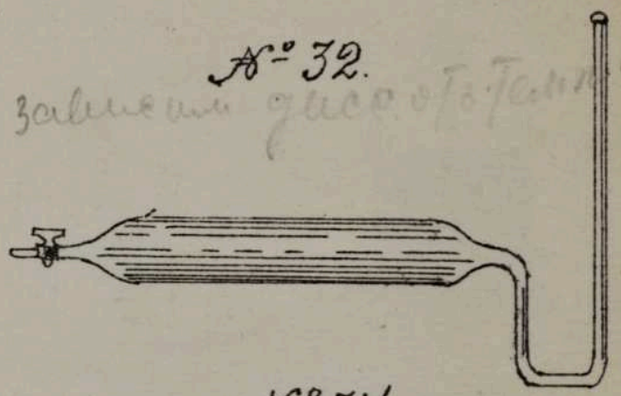
№ 29.



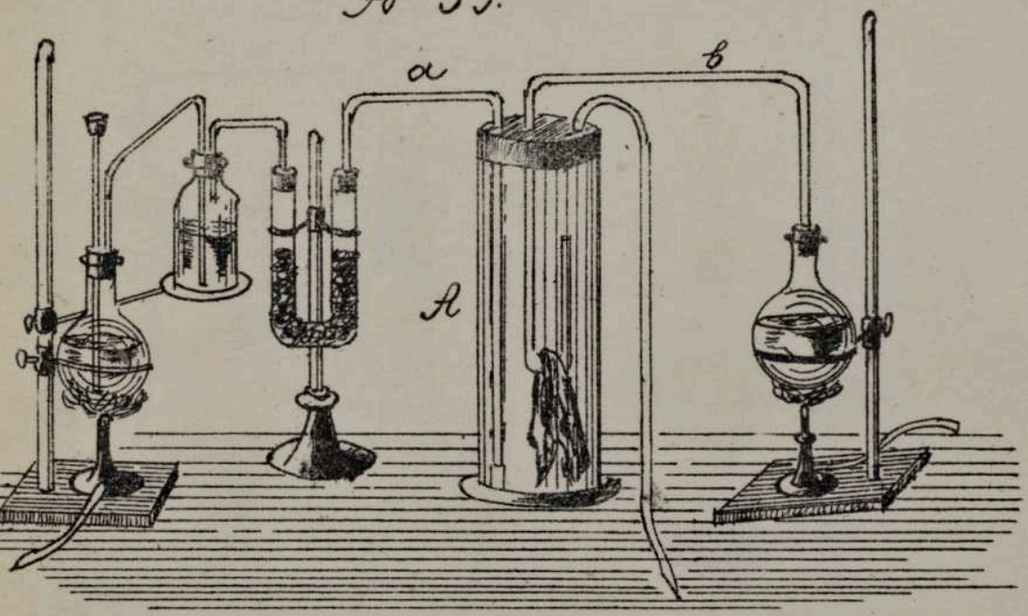
№ 30.



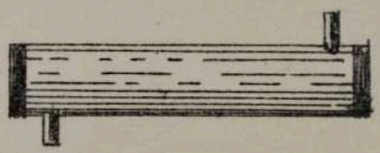
№ 32.



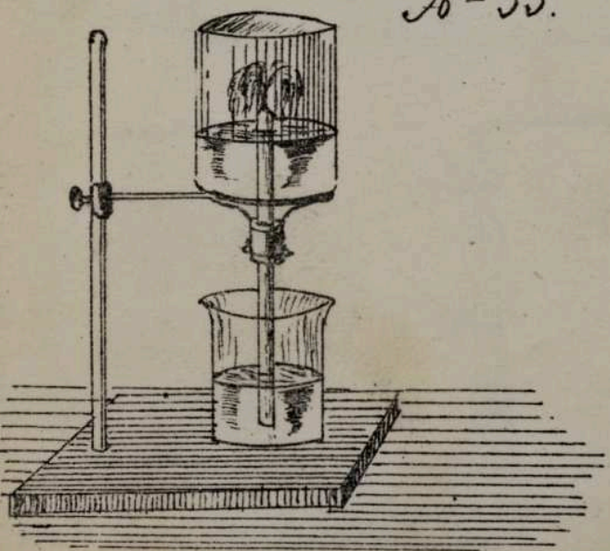
№ 33.



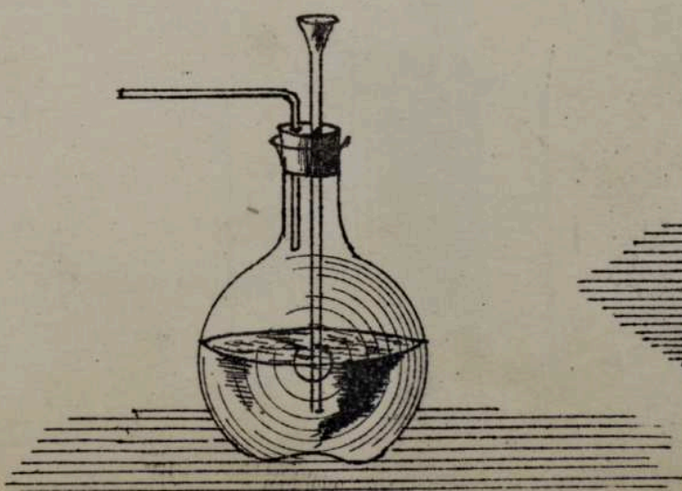
№ 34.



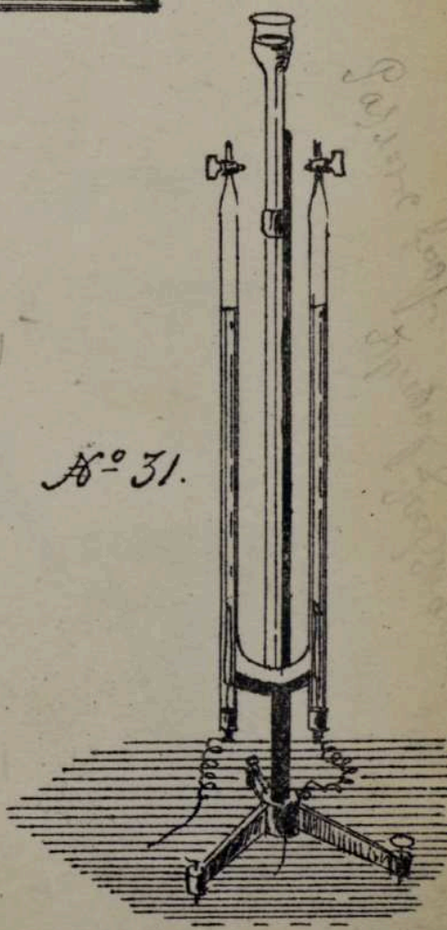
№ 35.



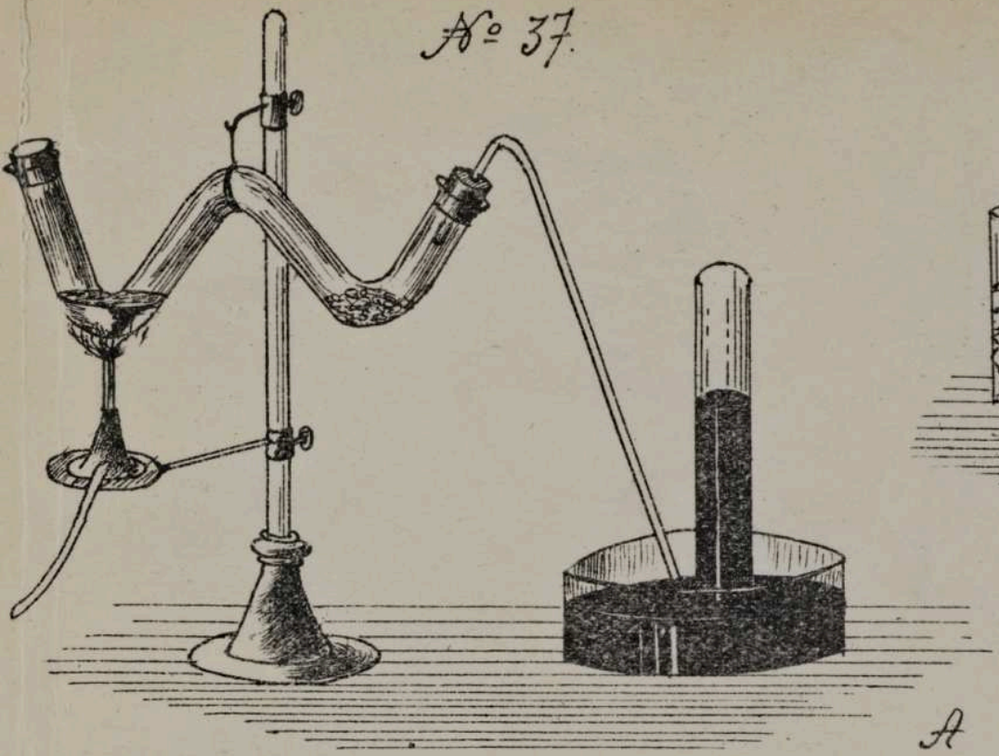
№ 36.



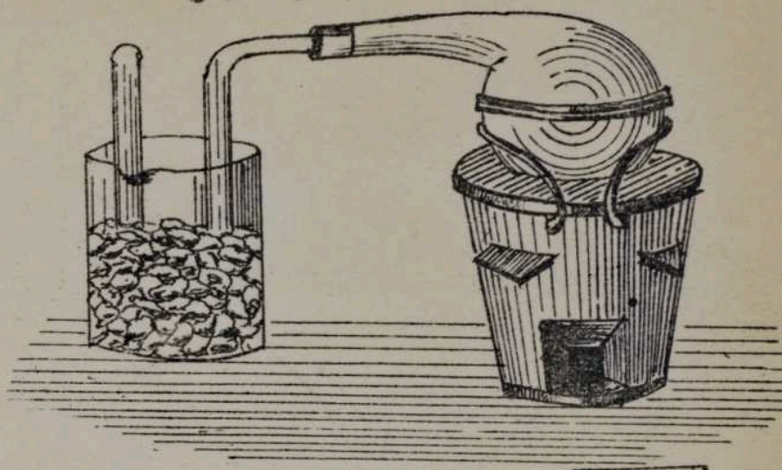
№ 31.



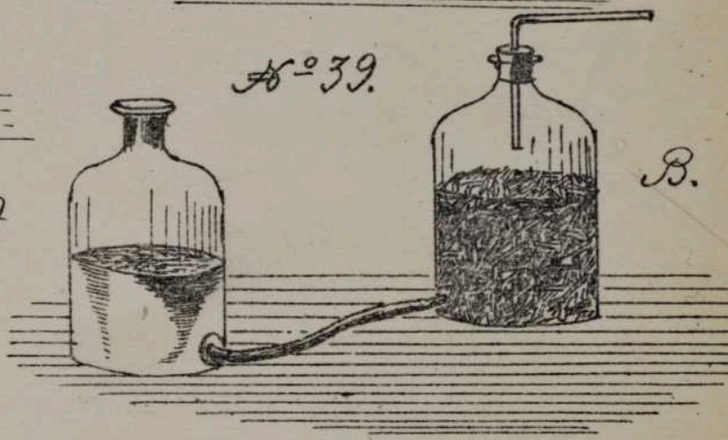
№ 37.



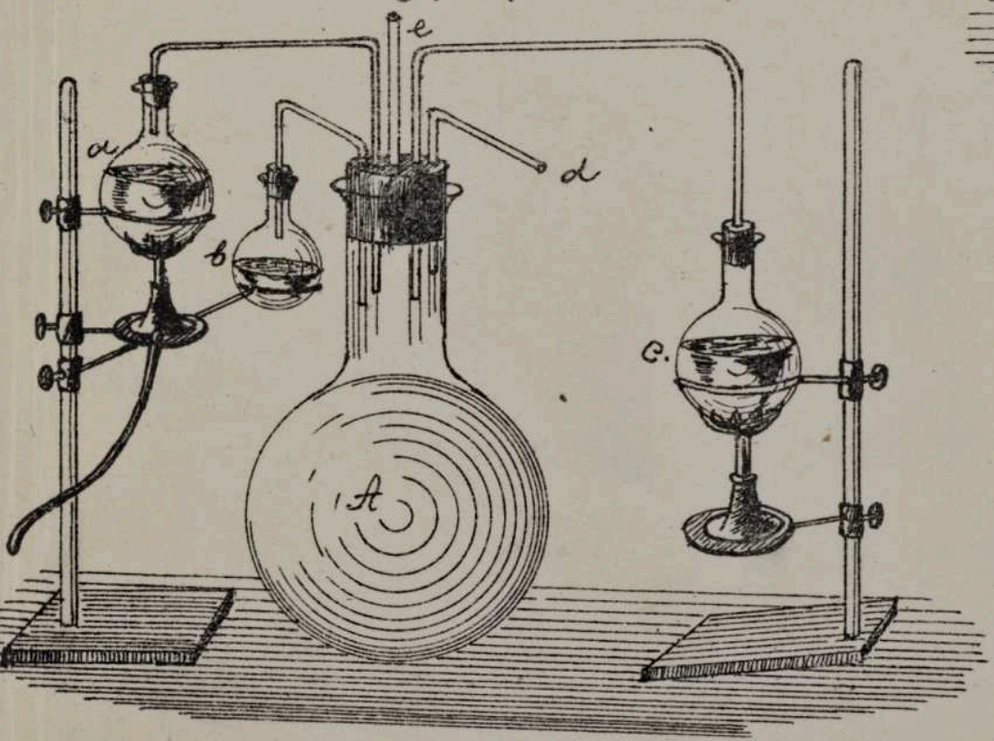
№ 38.



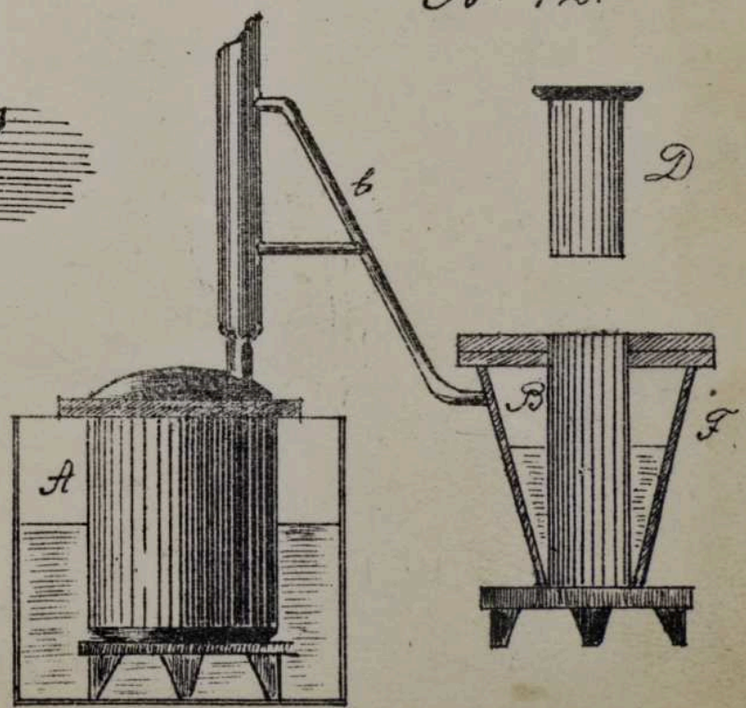
№ 39.

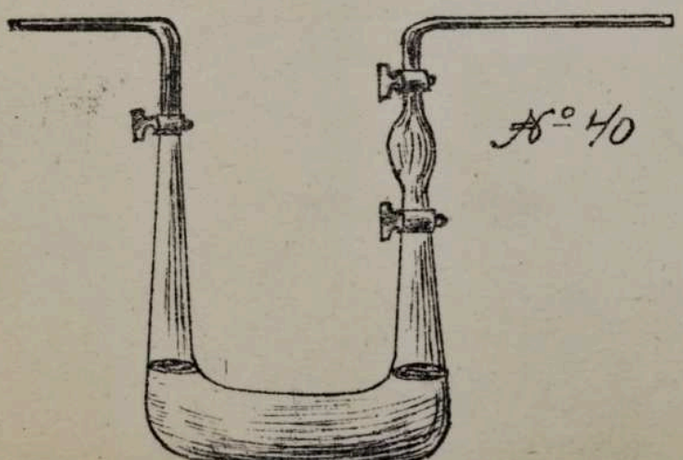


№ 41



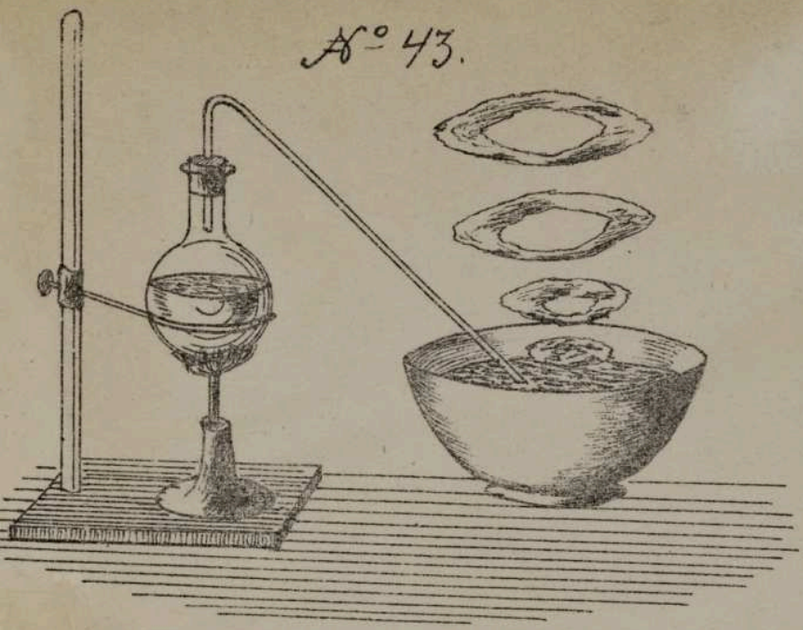
№ 42.



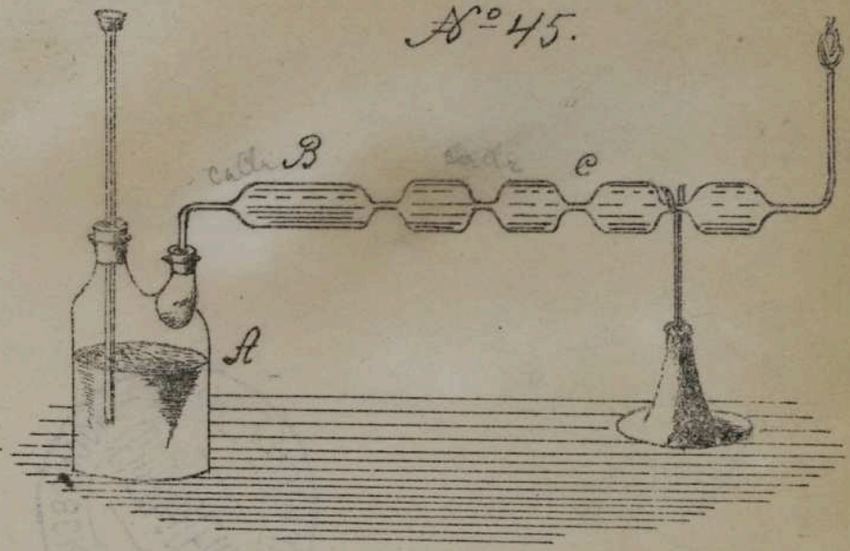


№ 40

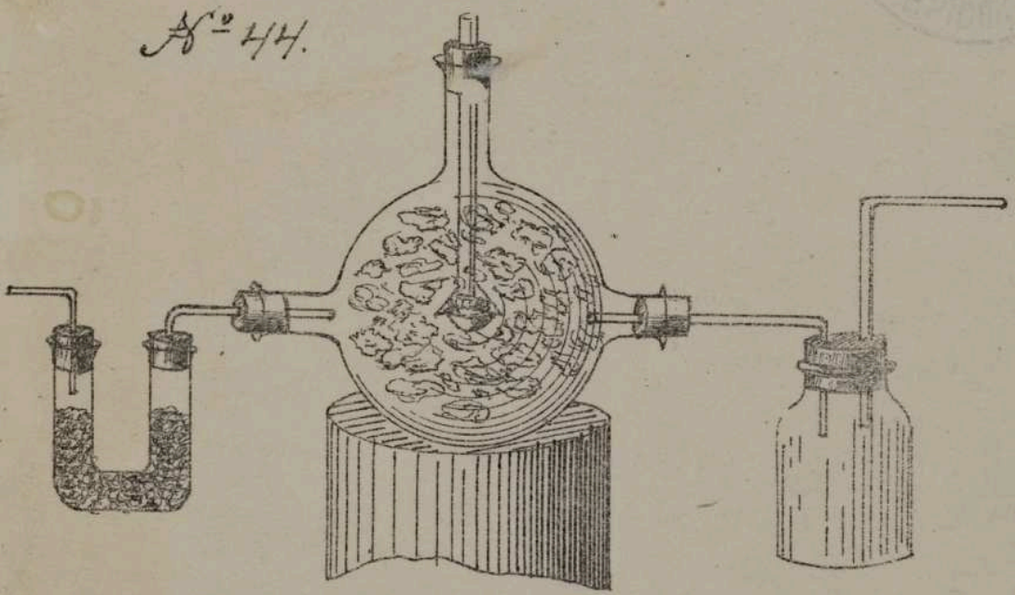
Nº 43.



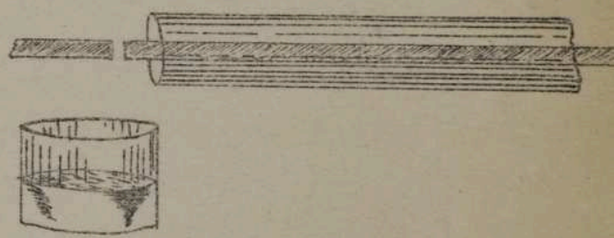
Nº 45.



Nº 44.



Nº 46.



Nº 47.

