P141136

40/4

И. Т. У.

Неорганическая химія

141/13

Провер. 1935

ПРОВЕРЕНО 1952

БИБЛІОТЕКА

Лекціи

ПРОФЕССОРА

А. КОЛЛИ

Москва 1897/98 г.

Издание разрешаю: [illegible]

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧИЛИЩЕ
БИБЛИОТЕКА

Введеніе.

2

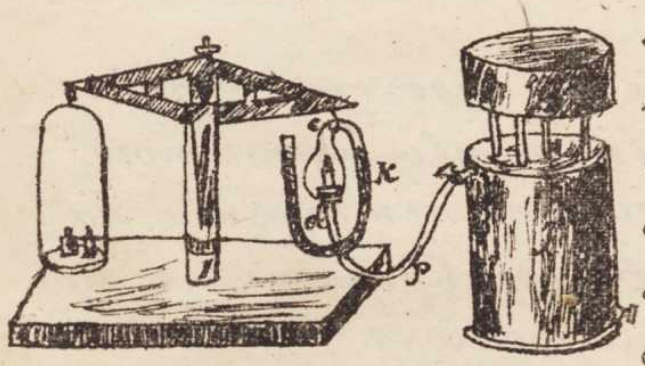
Всѣ естественныя науки, занимающіяся изученіемъ различныхъ явленій, совершающихся въ природѣ, подраздѣляются на науки описательныя, которыя занимаются изслѣдованіемъ вида и формы вещества, и науки физическія, изучающія законы совершающихся явленій и причины, обусловливающія ихъ происхожденіе. Подобно наукамъ, занимающимся изслѣдованіемъ явленій, и сами явленія дѣлятся на двѣ категоріи. Къ первой категоріи относятся такія явленія, по окончаніи которыхъ вещество, будучи поставлено въ первоначальныя условія, не пріобрѣтаетъ новыхъ свойствъ, т. е. въ явленіяхъ этой категоріи происходитъ измѣненіе внѣшняго вида безъ измѣненія внутренняго состава. Такъ напримѣръ, при замерзаніи воды хотя послѣдняя и пріобрѣтаетъ новыя свойства, но если по окончаніи явленія мы приведемъ ее въ первоначальное, жидкое состояніе, то она останется такимъ-же веществомъ, съ такимъ-же внутреннимъ составомъ, какимъ была и до начала явленія. Такого рода явленія называются физическими, и ими занимается физика. Явленія, принадлежащія ко второй категоріи, называются химическими явленіями, и служатъ предметомъ изученія науки Химіи. Хи-

мическія явленія характеризуются тѣмъ, что по прекращеніи явленія вещество пріобрѣтаетъ новыя свойства и не теряетъ ихъ, буфуи поставлено въ прежнія условія. Иначе говоря, вещество дѣлается совсѣмъ не похожимъ на то, какимъ было до начала явленія, т. е. здѣсь происходитъ измѣненіе внутренняго состава. Приведемъ примѣръ химическаго явленія Возьмъ извѣстное вещество – фосфоръ – представляетъ изъ себя вещество твердое, полупрозрачное, нерастворимое въ водѣ, въ высшей степени ядовитое и весьма горючее. Если мы нагрѣемъ фосфоръ, приближивъ къ нему пламя газовой горѣлки, то онъ загорается и горитъ яркимъ пламенемъ, отдѣляя въ изобиліи бѣлый дымъ. Мы можемъ собрать этотъ дымъ, заставивъ его осѣсть на охлажденныхъ стѣнкахъ колбы, и тогда получимъ бѣлый порошокъ. Свойства этого послѣдняго оказываются совершенно противоположными свойствамъ фосфора: онъ нелетуч, негорючъ, отлично растворяется въ водѣ. Вещество это называется въ химіи фосфорнымъ ангидридомъ и есть соединеніе фосфора съ кислородомъ. Такимъ образомъ по окончаніи явленія мы получили совершенно иное вещество съ совсѣмъ другими свойствами, чѣмъ данное, и если это полученное вещество мы приведемъ въ прежнія условія, т. е. сообщимъ ему первоначальную температуру, то прежняго фосфора мы уже не получимъ.

Но не во всѣхъ химическихъ явленіяхъ можно прямо усмотрѣть видоизмѣненіе вещества, какъ въ опытѣ съ фосфоромъ. Есть такія химическія явленія,

ныи которыхъ вещество повидимому вовсе исчезаетъ. Впослѣдствіи мы увидимъ, что при подобныхъ явленіяхъ вещество не исчезаетъ, а лишь измѣняется въ своемъ составѣ такимъ образомъ, что перестаетъ поражать наше зрѣніе. Примѣромъ можетъ служить кажущееся исчезновеніе зажженной свѣчи. Помѣстимъ свѣчу въ сосудъ d (Рис. 1), соединенный гуттаперчевой трубкой съ цилиндрическимъ сосудомъ J, называемымъ газометромъ, и колѣнчатой трубкой C со трубкой k, изогнутой въ формѣ буквы U. — Такъ какъ для того, чтобы горѣніе совершалось, необходимо присутствіе кислорода воздуха, то мы будемъ пропускать воздухъ въ сосудъ d изъ газометра J по каучуковой трубкѣ P; продукты-же горѣнія свѣчи будутъ выходить изъ сосуда d по трубкѣ k. Трубка k наполняется щелочью, веществомъ, имѣющимъ свойство поглощать продукты горѣнія нѣкоторыхъ тѣлъ, между прочимъ и свѣчи. — Весь снарядъ укрѣпляется на одномъ концѣ коромысла вѣсовъ и уравновѣшивается грузами, положенными на другую чашку. Спустя нѣкоторое время послѣ того, какъ зажженная свѣча, мы замѣтимъ, что снарядъ со свѣчой поднимется, слѣдовательно, какъ-бы сдѣлается легче. Но это происходитъ лишь вслѣдствіи тяги воздуха около сосуда d, образовавшейся отъ нагрѣванія послѣдняго.

Рис. 1.



По мѣрѣ-же продолженія опыта чашка съ приборомъ станетъ замѣтно опускаться. Отсюда видимъ, что вещество свѣчи при горѣніи не исчезаетъ, а напротивъ къ продуктамъ горѣнія свѣчи прибавляется что-то. Оказывается, что присоединяется кислородъ, отчего получается вода и углекислота, которыя и задерживаются въ трубкѣ К. Итакъ, вмѣсто вещества свѣчи получилось вещество, совсѣмъ не похожее на нее по внѣшнему своему составу, т. е. мы имѣемъ здѣсь дѣло съ явленіемъ химическимъ.

Точно такое, если-бы мы взвѣсили продукты горѣнія фосфора, то опять получили-бы подтвержденіе того, что фосфоръ не только не исчезаетъ при горѣніи, но даже увеличивается по вѣсу: фосфорный ангидридъ оказался-бы по вѣсу тяжелѣе взятаго фосфора.

Для разнообразія опытовъ возьмемъ еще порошокъ желто-краснаго цвѣта, называемый красною окисью ртути; заключимъ его въ пробирку (трубку, запаянную съ одного конца) и станемъ подогрѣвать. По мѣрѣ нагрѣванія порошокъ будетъ исчезать, а на холодныхъ мѣстахъ 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 будетъ меньше. Причина этого лежитъ въ томъ обстоятельствѣ, что окись ртути при нагрѣваніи выдѣляетъ изъ себя соединенный съ ней кислородъ. Въ этомъ легко убѣдиться, изслѣдуя атмосферу въ пробиркѣ и замѣчая, что она стала

ною, чѣмъ окружающій воздухъ: такъ, тлѣющая лучина, помѣщенная въ ней, вспыхиваетъ ярким 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, входящаго въ составъ фосфорнаго ангидрида; вѣсъ окиси ртути равенъ суммѣ вѣсовъ ртути и кислорода, вѣсъ продуктовъ горѣнія свѣчи равенъ вѣсу сгорѣвшаго вещества свѣчи + вѣсъ кислорода, поступающаго изъ воздуха.

Законъ Лавуазье. Около 100 лѣтъ тому назадъ великій преобразователь химіи, французскій ученый Лавуазье впервые ввелъ изслѣдованія помощью вѣсовъ. Многочисленные опыты, произведенные при посредствѣ точнаго взвѣшиванія, привели къ закону вѣчности 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.

Реакціи. Типы ихъ. Всякое химическое явленіе на условномъ языкѣ химіи принято называть реакціей. Какъ слово „реакція", такъ и слово „явленіе" означаютъ какой-либо процессъ. но реакція есть химическій процессъ, доступный нашему зрѣнію, а явленіе процессъ, попа-

жающій зрѣніе. Реакціи бываютъ троякаго характера, трехъ различныхъ категорій. Къ первой категоріи реакцій относятся реакціи соединенія, когда изъ двухъ веществъ, участвующихъ въ реакціи, получается одно; примѣръ – горѣніе фосфора въ воздухѣ. Ко второй категоріи реакцій относятся реакціи разложенія, когда изъ одного вещества получаются два; 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 уясненія себѣ реакцій этой категоріи произведемъ слѣдующій опытъ. Возьмемъ растворъ въ водѣ мѣднаго купороса – жидкость красивой голубоватой окраски. Если опустить въ сосудъ съ этою жидкостью желѣзную пластинку, то мы замѣтимъ, что на пластинкѣ отлагается мѣдь, а жидкость начинаетъ 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 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. Такъ, при сожиганіи фосфора въ воздухѣ мы видѣли, что образовавшееся тѣло или, какъ говорятъ, продуктъ реакціи, - фосфорный ангидридъ, обладаетъ другими свойствами, чѣмъ фосфоръ или кислородъ. Образованіе фосфорнаго ангидрида объясняется сближеніемъ частицъ фосфора и кислорода воздуха подъ дѣйствіемъ нѣкоторой силы, называемой „химическимъ сродствомъ." При этомъ мы видѣли, что при реакціяхъ соединенія составъ полученнаго тѣла сложнѣе, чѣмъ составъ тѣлъ, взятыхъ для 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, т. е. онъ можетъ соединяться съ другими тѣлами. Такъ, онъ жадно соединяется съ водой: если мы будемъ бросать фосфорный ангидридъ въ стаканъ съ водой, то послѣдній такъ энергично соединяется съ водою, что происходитъ шипѣніе, какъ-бы отъ погруженія въ воду раскаленнаго желѣза, и замѣчается повышеніе температуры. Но и въ полученномъ веществѣ -

фосфорной кислоты - химическое сродство еще не насыщено: эта кислота въ свою очередь можетъ соединяться еще съ амміакомъ (амміакъ - газообразное тѣло, растворъ котораго въ водѣ извѣстенъ подъ названіемъ нашатырнаго спирта). Соединеніе фосфорной кислоты съ амміакомъ, наз. 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 сложнѣе дѣлается 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 отдастъ двѣ трети воды. Изъ слѣдующихъ соединеній, еще болѣе сложныхъ по составу, чѣмъ предъидущія, амміакъ и вода очень легко выдѣляются. Изъ ряда подобныхъ наблюденій вытекаетъ, что чѣмъ сложнѣе вещество, тѣмъ оно дѣлается менѣе прочно. Напр., органическія соединенія суть наиболѣе слож-

ныя 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 при 70° и измѣняетъ свои свойства.

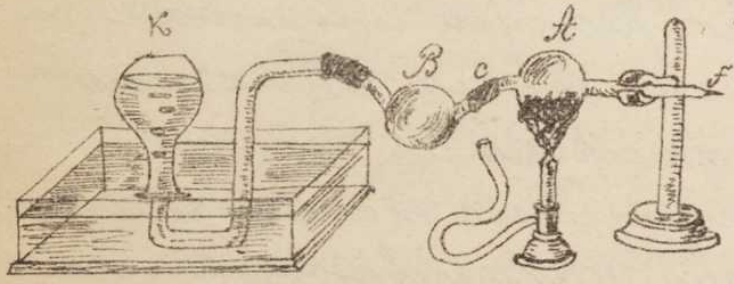
Въ связи съ уменьшеніемъ прочности тѣлъ по мѣрѣ ихъ усложненія замѣчается уменьшеніе количества выдѣляющагося при реакціи соединенія тепла. Вообще въ реакціи соединенія сопровождаются выдѣленіемъ тепла. Такъ, при химическомъ соединеніи фосфора съ кислородомъ выдѣляется такое количество тепла, что твердыя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

Реакціи разложенія.

Къ реакціи разложенія, какъ мы уже видѣли, относится явленіе съ красной окисью ртути, гдѣ одно вещество разлагается на два - ртуть

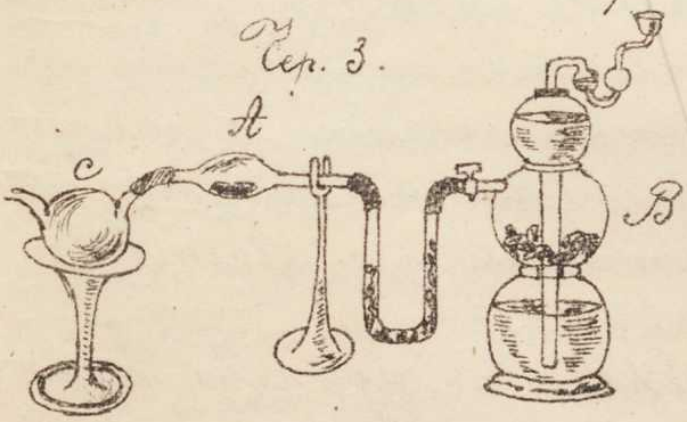
-зываются такія химическія явленія, гдѣ слож-ное тѣло разлагается на составныя части. Для примѣра возьмемъ малахитъ, представляющій изъ себя мѣдную руду зеленоватаго цвѣта. Кла-демъ малахитъ въ шаровидную часть А прибо-ра, изображеннаго на чер. 2, и нагрѣваемъ. Спус-тя нѣкоторое время малахитъ начинаетъ разлагаться (на что ука-зываетъ измѣненіе цвѣ-та изъ зеленаго въ бу-рый) на свои составныя части: воду, которая стекаетъ по наклонной

Чер. 2.



трубкѣ С въ шарикъ В, и угольный ангидридъ-газъ, который собирается въ колбѣ К, наполнен-ной водой и опрокинутой въ водяную ванну. Газъ непремѣнно долженъ попасть въ эту колбу, потому что другого пути для него нѣтъ, такъ какъ конецъ F запаянъ. Когда весь малахитъ раз-ложится, на что укажетъ прекращеніе выдѣленія газа, то мы замѣтимъ, что вмѣсто малахита получилась черная масса - окись мѣди (соединеніе мѣди съ кислородомъ). Слѣдовательно, малахитъ есть соединеніе воды, окиси мѣди и угольнаго ан-гидрида или, какъ его вообще называютъ, углекисло-ты. — Продукты разложенія малахита въ свою очередь могутъ быть разложены на составныя части. Такъ, вода подъ дѣйствіемъ гальваничес-[illegible]хо разлагается на водородъ и кислородъ.

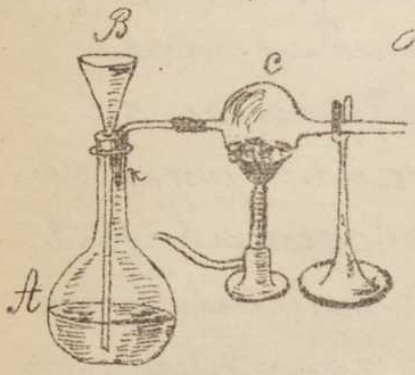
Приступая къ разложенію другой составной части малахита – окиси мѣди, мы найдемъ, что и это тѣло есть составное; оно состоитъ изъ мѣди и кислорода. Замѣтимъ между прочимъ, что когда нагрѣваніемъ сложнаго тѣла нельзя разложить его на составныя части, то въ такихъ случаяхъ употребляется пріемъ, имѣющій въ основаніи слѣдующее: на данное сложное тѣло мы дѣйствуемъ другимъ тѣломъ, имѣющимъ къ одной изъ составныхъ частей его большее сродство, чѣмъ сродство этой части къ оставшимся составнымъ частямъ. Такъ и въ данномъ случаѣ, на окись мѣди мы подѣйствуемъ водородомъ, имѣющимъ большее сродство къ кислороду, чѣмъ мѣдь. Разложеніе это достигается въ приборѣ, изображенномъ на



Стр. 3.

стр. 3. Въ шарикѣ A находится окись мѣди. Пропуская водородъ, получаемый въ приборѣ B, надъ окисью мѣди, мы достигнемъ того, что весь кислородъ, содержащійся въ окиси мѣди, соединится съ пропускаемымъ водородомъ, образуя воду, которая стекаетъ въ шарикъ C, а вмѣсто окиси мѣди мы получимъ чистую металлическую мѣдь, въ чемъ мы и убѣждаемся, проводя по ней напильникомъ (получается характерный блескъ мѣди.)

Разлагая третью составную часть малахита-угольный ангидридъ, мы видимъ, что составныя его части суть кислородъ и уголь или, какъ онъ вообще называется на химическомъ языкѣ, углеродъ. Разложеніе угольнаго ангидрида производится въ приборѣ, изображенномъ на чертежѣ 4.



Чер. 4.

Въ колбѣ А находится угольный ангидридъ; въ воронку В наливается вода, служащая для вытѣсненія угольнаго ангидрида изъ колбы по трубкѣ к въ шарикъ с, въ которомъ помѣщается калій. Слегка подогрѣтый калій, лишь только коснется его струя угольнаго ангидрида, загорается. По окончаніи горѣнія на мѣстѣ калія получается уголь и бѣлый налетъ, который есть никто иное, какъ соединеніе калія съ кислородомъ угольнаго ангидрида. При погруженіи трубки съ шарикомъ с въ воду бѣлый налетъ растворяется въ водѣ и остается только уголь, который и плаваетъ въ видѣ черныхъ хлопьевъ.

Но не всѣ тѣла представляютъ изъ себя соединеніе нѣсколькихъ веществъ. Такъ, если-бы мы попытались разложить полученныя нами опытомъ тѣла-углеродъ, кислородъ и мѣдь, то мы убѣдились-бы, что никакими извѣстными наукѣ до сихъ поръ способами этого сдѣлать невозможно. Вообще, разлагая какія-бы то ни было сложныя тѣла,

мы въ концѣ концовъ наткнемся на такія тѣла, которыхъ мы не будемъ въ состояніи уже разложить. Эти тѣла называются „простыми тѣлами" или „элементами". Ихъ извѣстно, сравнительно, очень немного, около 70. Мы говоримъ „около" потому, что во 1-хъ) относительно нѣкоторыхъ изъ элементовъ есть сомнѣніе, что они дѣйствительно 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 сочетаній этого небольшого числа элементовъ и состоятъ всѣ сложныя тѣла въ природѣ. Для удобства элементы принято обозначать начальными буквами ихъ латинскихъ названій. Такъ напримѣръ, водородъ обозначается буквой H (Hydrogenium); кислородъ - O (Oxigenium), азотъ - N (Nitrogenium), углеродъ - C (Carbonium) и т. д. Если - же первыя буквы названій элементовъ одинаковы, какъ напр. углеродъ C и мѣдь (Cuprum), то ихъ обозначаютъ начальной буквой, присоединяя къ ней первую гласную или согласную. Мѣдь въ отличіе отъ углерода обозначается Cu, ртуть (Hydrargium) отъ водорода H черезъ Hg. Химическія - же соединенія

нѣсколькихъ элементовъ обозначаются обыкновенно знаками этихъ элементовъ, поставленными рядомъ. Такъ, извѣстное уже намъ соединеніе - угольный ангидридъ, состоящій изъ углерода (C) и кислорода (O), обозначается черезъ CO; вода, состоящая изъ H и O, обозначается черезъ HO и т. д. Но, какъ мы вскорѣ увидимъ, эти обозначенія не совсѣмъ вѣрны. Для буквеннаго выраженія какого либо соединенія требуется знать еще количественный составъ входящихъ въ соединеніе тѣлъ. Подобныя буквенныя выраженія называются на химическомъ языкѣ, «формулами».

Условія образованія химическихъ реакцій и различія ихъ отъ смѣсей.

Разсмотримъ сначала условія, при которыхъ проявляется химическое сродство, т. е. та сила, благодаря которой изъ нѣсколькихъ веществъ получается одно, отличающееся отъ первоначальныхъ внутреннимъ составомъ; или, иначе говоря, благодаря которой получается химическая реакція; а затѣмъ укажемъ на различіе, существующее между химическими реакціями и обыкновенными механическими смѣсями.

Первое условіе проявленія химическаго сродства - это соприкосновеніе реагирующихъ тѣлъ. Это надо объяснить тѣмъ обстоятельствомъ, что химическое сродство есть сила частичная, слѣдовательно, можетъ дѣйствовать только на

очень близкомъ разстояніи, и достаточно самой тонкой стеклянной перегородки, чтобы химическое сродство не обнаруживалось, и, слѣд, чтобы реакція не происходила. Отсюда видимъ, что все, производящее или способствующее соприкосновенію, должно способствовать и успѣшному ходу реакціи. Но кромѣ этого необходимѣйшаго условія для хода реакціи необходимо еще другое условіе – толчокъ, которымъ и сообщаютъ различные агенты. Однимъ изъ важныхъ агентовъ, производящихъ этотъ толчекъ, является теплота, причемъ одни тѣла требуютъ для успѣшнаго хода реакціи между ними значительнаго количества тепла, другія – же довольствуются слабымъ нагрѣваніемъ. – Припомнимъ, напр., реакцію образованія фосфорнаго ангидрида. Для горѣнія фосфора оказывается необходимо не только присутствіе кислорода воздуха, но еще необходимо нагрѣть фосфоръ до извѣстной температуры, что мы и дѣлали, подводя къ нему пламя горѣлки. Нагрѣвшія части фосфора, соединяясь съ кислородомъ воздуха, загораются, нагрѣвая сосѣднія частицы; тѣ въ свою очередь начинаютъ играть роль первыхъ по отношенію къ ближайшимъ къ нимъ, и такимъ образомъ фосфоръ сгораетъ. – – Подобно тому, какъ горѣніе фосфора обусловливается его нагрѣваніемъ, такъ точно и каждая химическая реакція идетъ при извѣст

/41/36

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

нолъ физическомъ или механическомъ условіи. Образованіе нѣкоторыхъ соединеній происходитъ подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта; здѣсь собственно вызываютъ реакцію такъ называемые химическіе лучи - фіолетовые и ультра-фіолетовые. Напр., если смѣшаемъ хлоръ съ водородомъ въ равныхъ объемахъ въ темнотѣ или при отсутствіи химическихъ лучей, и полученную смѣсь выставимъ на свѣтъ, то произойдетъ взрывъ, и хлоръ химически соединится съ водородомъ, образуя хлороводородъ.

Подобнаго рода агентомъ служитъ и электричество, такъ какъ оно моментально производитъ высокую температуру.

Но всѣ эти условія способствуютъ не только успѣшному ходу реакцій соединенія, но и разложенію сложнаго тѣла на составныя части (реакціи разложенія). Малахитъ разложился нагрѣваніемъ на составныя части: CuO, H_2O, CO_2; вода разлагается электрическимъ токомъ на водородъ и кислородъ; солнечный свѣтъ разлагаетъ соединенія серебра съ хлоромъ, іодомъ, бромомъ, на чемъ и основано употребленіе этихъ соединеній въ фотографіи. Такимъ образомъ теплота въ одно и то-же время служитъ агентомъ, способствующимъ соединенію тѣлъ, и агентомъ, разрушающимъ сложныя тѣла. Чтобы разъяснить себѣ это двоякое дѣйствіе теплоты, обратимся опять къ реакціи горѣнія фосфора въ воздухѣ. До реакціи

имѣемъ твердое тѣло- фосфоръ, представляющій изъ себя сплошную массу. Послѣ реакціи имѣемъ фосфорный ангидридъ, получившійся въ порошкообразномъ видѣ, и каждая частица котораго представляетъ собою химическое соединеніе фосфора съ кислородомъ. Здѣсь нагрѣваніе, которому мы подвергаемъ фосфоръ, дѣйствуетъ противъ силы сцѣпленія его частицъ, помогая такимъ образомъ проявленію химическаго сродства между фосфоромъ и кислородомъ, такъ какъ, разъединяя частицы тѣла, дѣйствуетъ съ нимъ въ одну сторону. — Для объясненія разложенія теплотой сложнаго тѣла, замѣтимъ, что теплота, какъ звукъ, свѣтъ, электричество, есть движеніе, есть живая сила частичекъ. Увеличивая температуру тѣла, мы тѣмъ самымъ увеличиваемъ живую силу его частицъ, слѣдовательно, увеличиваемъ быстроту и амплитуду колебанія частицъ; и мы должны допустить, что при достаточно сильномъ нагрѣваніи, амплитуда колебанія частицъ такъ увеличится и разстояніе между частицами сдѣлается столь велико, что частицы отдѣлятся. —

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 химическое соединеніе.

Между признаками химическаго соединенія

главнейший – однородность. Поясним это на примере. – Железо можно получить известным образом в виде очень мелкого порошка, серу также (очень мелкий порошок ея носит название „серного цвета") Если смешаем железо и серу, взятые в такомъ порошко-образномъ видѣ, то получимъ вещество повидимому однородное, темно-сераго цвѣта. Но если разсмотримъ эту смѣсь подъ микроскопомъ, то мы легко отличимъ частицы железа и частицы серы, каждые въ отдѣльности. Если подѣйствуемъ магнитомъ на эту смѣсь, то можемъ совершенно отдѣлить железо отъ серы, такъ какъ железо притягивается магнитомъ, а сера не имѣетъ этого свойства. Или: если обработаемъ эту смѣсь сернистымъ углеродомъ, то также можемъ отдѣлить железо отъ серы, такъ какъ сера растворяется въ сернистомъ углеродѣ, а железо въ немъ не растворяется. Такую смѣсь мы называемъ механической.

Совершенно другое мы увидимъ, если нагрѣемъ смѣсь железа съ серой. Тогда по прошествіи нѣкотораго времени мы получимъ порошокъ чернаго цвѣта, не имѣющій ни свойствъ железа, ни свойствъ серы. Изъ этого соединенія мы не будемъ уже въ состояніи отдѣлить дѣйствіемъ растворителя одно тѣло отъ другого, не съумѣемъ разложить его на составныя части, дѣйствуя магнитомъ; разсматривая,

его подъ микроскопомъ, мы не различимъ частицъ желѣза отъ частицъ сѣры; вообще, никакими способами мы не будемъ въ состояніи обнаружить неоднородность состава этого соединенія. Это будетъ „химическое" соединеніе желѣза съ сѣрой – сѣрнистое желѣзо. Итакъ, „всякое химическое соединеніе есть тѣло однородное."

Вторымъ признакомъ, по которому можно отличить механическую смѣсь отъ химическаго соединенія, можетъ служить слѣдующее свойство механической смѣси: „всякое тѣло, входящее въ составъ механической смѣси, не теряетъ ни одного изъ своихъ свойствъ и не пріобрѣтаетъ ни одного новаго." – Въ силу указанной особенности механич. смѣси, свойства ея бываютъ вообще средними по отношенію къ веществамъ, составляющимъ ее. Такъ напр., удѣльный вѣсъ смѣси есть среднее ариѳметическое удѣльныхъ вѣсовъ ея составныхъ частей; цвѣтъ смѣси очевидно, также 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. Примѣромъ потери химическимъ соединеніемъ нѣкоторыхъ свойствъ, бывшихъ ранѣе въ составныхъ частяхъ его, можетъ служить вышеприведенный опытъ соединенія сѣры 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 механическое? Для этого мы пользуемся второю отличительною чертою 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 въ одномъ объемѣ воды 0,02 такого-же объема, хлора - 2,5 объема. Механической смѣси, слѣдовательно, должно было-бы растворяться $\frac{0,02+2,5}{2} = 1,26$; но оказывается, что хлороводорода растворяется въ одномъ объемѣ воды не 1,26 объема, а 450 объемовъ. Слѣдовательно, несомнѣнно передъ нами химическое соединеніе.

Законы химич. взаимодѣйствій.

До сихъ поръ мы разсматривали химическія явленія съ ихъ качественной стороны. Изучая ихъ со стороны количественной, мы наталкнемся на нѣкоторую правильность, законность. Мы увидимъ при этомъ, что два тѣла могутъ соединяться другъ съ другомъ только въ извѣстномъ отношеніи, т. е. къ данному количеству одного тѣла можно присоединять другое только до извѣстнаго предѣла. Такъ, для образованія фосфорнаго ангидрида требуется всегда 62 вѣсовыхъ части фосфора и 80 вѣсов. частей кислорода; для образованія хлороводорода - 1 вѣсов. часть водорода и 35,5 вѣс. частей хлора. И если-бы мы захотѣли къ 62 частямъ фосфора прибавить кромѣ 80 вѣс. частей кислорода еще хотя одну вѣсовую часть послѣдняго, то мы увидѣли-бы, что этого сдѣлать невозможно. Поясним сказанное примѣрами.

Въ химіи есть обширная категорія соеди-

ненiй, называемыхъ „кислотами". Хотя составъ ихъ крайне разнообразенъ, но всѣ они имѣютъ нѣкоторыя общiя между собою свойства; такъ, они обладаютъ способностью измѣнять цвѣта нѣкоторыхъ растительныхъ пигментовъ. Растворъ одного изъ такихъ пигментовъ - лакмуса" (вещество, получаемое броженiемъ нѣкоторыхъ водорослей) измѣняетъ подъ дѣйствiемъ кислотъ свой синiй цвѣтъ въ красный. - Есть другая категорiя соединенiй, противоположныхъ по свойствамъ кислотамъ, и называемыхъ „основанiями". Основанiя производятъ на лакмусъ дѣйствiе, противоположное кислотѣ: цвѣтъ лакмуса, переведенный кислотой изъ синяго въ красный, подъ дѣйствiемъ основанiя снова переходитъ въ синiй. Наконецъ, продукты соединенiй основанiй съ кислотами, „солi", на лакмусъ не дѣйствуютъ. Отсюда заключаемъ, что основанiе, прилитое къ окрашенному кислотой раствору лакмуса, будетъ соединяться съ кислотою и давать съ нею недѣйствующее на лакмусъ соединенiе, и такимъ образомъ будетъ возстановлять красный цвѣтъ лакмуса въ его первоначальный синiй. Пользуясь этими свойствами лакмуса по отношенiю къ кислотамъ и основанiямъ, мы имѣемъ возможность опредѣлить, въ какихъ количественныхъ отношенiяхъ соединяются между собою кислоты и основанiя. Возьмемъ какое нибудь основанiе, окраше-

ное лакмусомъ въ синій цвѣтъ, и станемъ при-
-ливать къ нему какой-нибудь кислоты. Мы за-
-мѣтимъ, что синій цвѣтъ жидкости будетъ сох-
-раняться до тѣхъ поръ, пока въ жидкости есть
еще избытокъ основанія. Но когда прилито кис-
-лоты столько, что все основаніе связано кисло-
-той, то слѣдующая капля или даже двѣ кап-
-ли рѣзко измѣнитъ цвѣтъ изъ синяго въ крас-
-ный. Если прильемъ еще нѣсколько капель осно-
-ванія, то снова получится синій цвѣтъ, вслѣдс-
-твіе того, что основаніе это свяжетъ свободную
кислоту и т. д. Изъ этого опыта мы видимъ,
на сколько рѣзко опредѣлена граница образо-
-ванія соединеній, и въ какихъ-бы размѣрахъ
мы ни повторяли этотъ опытъ, всегда мы по-
-лучимъ-бы, что для насыщенія даннаго коли-
-чества основанія необходимо и достаточно со-
-вершенно опредѣленное количество кислоты.
Правильность эту мы замѣчаемъ и при все-
-возможныхъ химическихъ реакціяхъ: во всякомъ
химическомъ соединеніи количество каждой
составной части постоянно, и отношеніе
между этими количествами будетъ одина-
-ково для всякаго объема или вѣса даннаго
соединенія. Выше мы говорили уже, что
для полученія фосфорнаго ангидрида на кaж-
-дые 62 гр. фосфора необходимо 80 гр. кислорода.
Разсмотримъ еще нѣсколько химическихъ
соединеній. Возьмемъ 100 гр. ртути (Hg)

и будемъ пропускать черезъ нее хлоръ. Такъ какъ хлоръ обладаетъ способностью соединяться со всѣми металлами, то онъ соединится со ртутью, образуя хлористую ртуть или сулему, - бѣлый, кристаллическій 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, слѣдов., эта прибавка въ вѣсѣ есть вѣсъ присоединившагося хлора. Итакъ имѣемъ: 100 гр. ртути требуютъ для образованія сулемы 35,5 гр. хлора; и сколько-бы мы не дѣйствовали хлоромъ на взятые 100 гр. ртути, мы не получимъ-бы сулемы болѣе 135,5 гр.

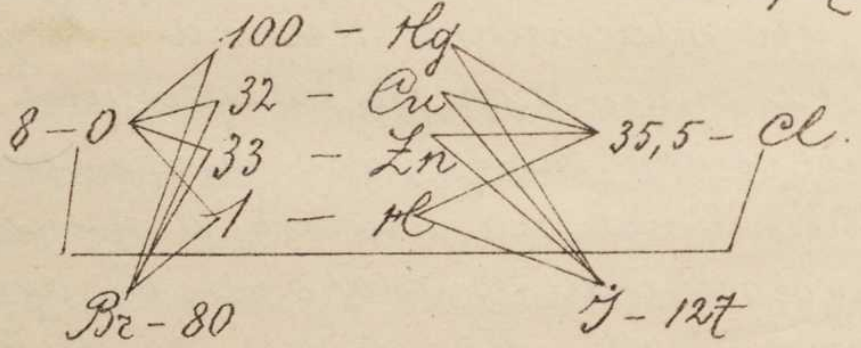
Для дальнѣйшаго обобщенія нашего положенія воспользуемся реакціей замѣщенія. Растворимъ полученное количество сулемы въ возможно меньшемъ количествѣ воды (чтобы получить насыщенный растворъ), и опустимъ въ него мѣдную пластинку. (Сч.). Тогда начнется реакція двойного обмѣна, которая будетъ состоять въ томъ, что мѣдь вытѣснитъ ртуть изъ раствора сулемы, а сама станетъ на ея мѣсто, давая хлористую мѣдь. Реакція эта идетъ очень медленно, почему для ускоренія ея мы будемъ раст-

воръ подогрѣвать. Вытѣсняемая ртуть будетъ отлагаться на мѣдной пластин-ку въ мелко-раздробленномъ состояніи въ видѣ сѣраго налета, а хлористая мѣдь, растворяясь въ водѣ, окрашиваетъ ее въ синеватый цвѣтъ. Если взвѣсимъ пласти-ку 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 бо́ль-шимъ сродствомъ къ хлору, чѣмъ мѣдь, вы-тѣсняютъ послѣднюю изъ хлористой мѣди. И если мы пластинку цинка (Zn) извѣст-наго вѣса опустимъ въ полученный раст-воръ хлористой мѣди, то металлическая мѣдь выдѣлится на цинкъ, а цинкъ, всту-пая въ соединеніе съ хлоромъ, образуетъ хло-ристый цинкъ. Послѣднее соединеніе, раст-воряясь въ водѣ, образуетъ безцвѣтную жидкость, а, слѣдов., первоначальный си-неватый цвѣтъ жидкости будетъ посте-пенно утрачиваться, и наконецъ жидкость совершенно обезцвѣтится. Взвѣсивъ цинко-вую пластинку до и послѣ опыта, найдемъ потерю въ вѣсѣ, равную 33 гр. Слѣдоват., на вытѣсненіе 32 гр. мѣди пошло 33 гр. цин-

ка, и эти 33 гр. цинка связали 35,5 гр. хлора.

Наконецъ возьмемъ еще одно соединеніе-хлористый водородъ. Это соединеніе мы будемъ разсматривать впослѣдствіи, а теперь обратимъ лишь вниманіе на то, что въ немъ 35,5 гр. хлора связываютъ 1 гр. водорода (H.)

Такимъ образомъ мы имѣемъ, что 35,5 гр. хлора связываютъ или 100 гр. Hg или 32 гр. Cu, или 33 гр. цинка или 1 гр. H. Количества: 100 гр. Hg, 33 гр. Zn, 32 гр. Cu, 1 гр. H не равны между собою, но дѣйствіе ихъ одинаково, такъ какъ всѣ они связываютъ по 35,5 гр. хлора. Поэтому говорятъ, что они „равносильны" или „эквиваленты" по отношенію къ хлору.



Если мы возьмемъ одинъ изъ этихъ элементовъ, напр., водородъ, и соединимъ его съ какимъ нибудь другимъ, положимъ съ кислородомъ, то увидимъ, что послѣдняго приходится на 1 гр. водорода – 8 гр., а если мы соединимъ кислородъ съ другими раньше указанными элементами, то окажется, что 8 гр. кислорода связываютъ 100 гр. ртути, 32 гр. Cu, 33 гр. Zn.

Отсюда мы видимъ, что эти числа не случайно эквивалентны по отношенію къ Cl, 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: Ag, Cl, Zn, H, Cl, O. Такъ напр., Бромъ (Br) образуетъ съ водородомъ соединеніе - бромистый водородъ, въ которомъ на 1 гр. H приходится 80 гр. Br. Слѣдовательно, по сказанному нами, 80 гр. Br должны связать 32 гр. Cu, 33 гр. Zn и т. д., что и подтверждается опытомъ.

Изъ всего сказаннаго вытекаетъ законъ, называемый закономъ „эквивалентности", 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 названъ „эквивалентъ"ввелъ въ химію англійскій ученый Волластонъ. —

Но правильность образованія соединеній не ограничивается однимъ только закономъ эквивалентности.

Опытъ показываетъ, что между двумя какими нибудь элементами можетъ быть не одно только соединеніе, но 2, 3 и болѣе.

Такъ, мы упоминали о соединеніи H съ O - водѣ, въ которомъ на 1 вѣсовую часть водорода приходится 8 вѣс. частей O. Но есть и другое соединеніе H съ O, такъ наз. перекись водорода, въ которомъ на 1 вѣс. часть H приходится 16 вѣс. частей O. Точно такие кислородъ, соединяясь съ углеродомъ (C) даетъ два соединенія: окись углерода, въ которомъ на 6 вѣсов. частей C приходится 8 вѣсов. частей O, и другое - угольный ангидридъ, въ которомъ на 6 вѣс. частей C приходится 16 вѣсов. частей O.

Бываютъ отношенія еще сложнѣе. Напримѣръ, желѣзо (Fe) даетъ между прочимъ два соединенія съ O: 1) закись желѣза, гдѣ на 28 вѣс. частей Fe приходится 8 вѣс. частей O, и 2): окись желѣза, гдѣ на 56 вѣс. частей Fe приходится 24 вѣс. части O.

Обратимъ вниманіе на количества кислорода въ соединеніяхъ его съ водородомъ, углеродомъ и желѣзомъ. Мы замѣчаемъ, что всѣ эти количества: 24, 16, 8 - суть кратныя 8, наименьшаго количества, въ которомъ кислородъ входитъ въ соединенія, т. е. кратныя эквиваленту кислорода 8. Точно такие замѣчаемъ, что и для желѣза, напримѣръ, количества его, входящія въ соединеніе его съ O: 28, 56 - суть числа простыя кратныя между собою. Подобные факты послужили къ установленію англійскимъ химикомъ Дальтономъ втораго закона химіи, называемаго закономъ

кратныхъ отношеній" или „кратныхъ пропорцій", который состоитъ въ томъ, что „если два какіе-нибудь элемента образуютъ вмѣстѣ нѣсколько соединеній, то количества, въ которыхъ входитъ въ соединеніе каждый изъ нихъ, находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ."

Атомистическая гипотеза.

Законъ эквивалентности и законъ кратныхъ отношеній легко объясняются такъ называемой „атомистической гипотезой", предложенной Дальтономъ вслѣдъ за открытіемъ закона кратныхъ отношеній. Атомистическая гипотеза предполагаетъ, что вещество тѣлъ вообще не непрерывно, а состоитъ изъ обособленныхъ очень маленькихъ частицъ, связанныхъ между собою молекулярными силами. Эти частицы называются „атомами;" они опредѣленной величины и недѣлимы ни физическими, ни химическими способами. Для насъ не важна абсолютная ихъ недѣлимость, а только допущеніе, что атомъ представляетъ собой плотный комплектъ матеріи, который не дѣлится подъ вліяніемъ силъ природы и которая мы не въ состо-

ями раздѣлить никакими средствами.
Атомистическая гипотеза имѣетъ значительную степень вѣроятности; такъ напримѣръ, мы не можемъ себѣ объяснить иначе сжимаемости, пористости, свойства, присущаго всѣмъ твердымъ тѣламъ, какъ предположивъ, что тѣла состоятъ изъ очень маленькихъ частицъ матеріи, раздѣленныхъ пустыми промежутками. Многія другія физическія явленія объясняются подобнымъ-же образомъ; такъ, кинетическая теорія газовъ основана также на допущеніи существованія атомовъ.
Исходя изъ этой гипотезы, мы легко можемъ объяснить законъ эквивалентности и законъ 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. Слѣдовательно, атомы различ-

-нъихъ элементовъ будутъ отличаться между со-
-бою по своимъ свойствамъ и по вѣсу. Но
такъ какъ абсолютные вѣса атомовъ раз-
-личныхъ тѣлъ, вслѣдствіе ихъ малой величи-
-ны, невозможно опредѣлить, то при вычис-
-леніяхъ употребляютъ ихъ относительные
вѣса, принявъ за единицу сравненія для удобст-
-ва принимаютъ вѣсъ легчайшаго атома.
Примемъ вѣсъ атома водорода за единицу и
предположимъ, что атомъ кислорода вѣситъ
въ 8 разъ больше, атомъ углерода - въ 6 разъ,
хлора - въ 35,5 разъ и т. д., вообще, что „вѣсъ
атома по отношенію къ водороду ра-
-венъ его эквиваленту." (Позднѣе мы уви-
-димъ, что для многихъ элементовъ это
есть не самомъ дѣлѣ)
Продолжая наше разсужденіе дальше, мы
заключаемъ, что если два элемента соеди-
-няются между собою, то они могутъ сое-
-диняться не иначе, какъ цѣлыми атома-
-ми, т.е. атомъ одного вещества можетъ
связать по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ
другого. Слѣдовательно, реакція между водо-
-родомъ и кислородомъ можетъ происходить
такимъ образомъ: 1 атомъ водорода связы-
-ваетъ по меньшей мѣрѣ одинъ атомъ кис-
-лорода; но такъ какъ атомъ кислорода въ
8 разъ тяжелѣе атома водорода и онъ при-

носитъ этотъ вѣсъ съ собой въ соединеніе, то отношеніе вѣсовъ въ образовавшемся соединеніи будетъ 1:8. Если возьмемъ какое-либо количество водорода и предположимъ, что въ этомъ количествѣ его 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, слѣдовательно, вѣсить 8N единицъ атомнаго вѣса. Отношеніе между вѣсами въ полученномъ соединеніи H съ O будетъ, какъ и прежде: n: 8n = 1:8.

Точно такое, если хлоръ вѣситъ 35,5, то при какомъ количествѣ соединенія его съ водородомъ, 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 полу-

чить изъ него другое соединеніе тѣхъ-
же элементовъ, придавъ къ прежнему со-
-единенію атомъ того или другого элемента,
или-же придавъ по атому каждаго, или
вообще придавъ нѣсколько атомовъ одного
и нѣсколько атомовъ другого, но непремѣн-
-но цѣлое число атомовъ, такъ какъ они
недѣлимы. Каждый прибавленный атомъ
войдетъ въ соединеніе со своимъ вѣсомъ, и
вѣсъ этотъ повторится столько разъ, сколь-
ко было прибавлено атомовъ, такъ что вѣ-
-са каждаго элемента въ обоихъ соединеніяхъ
должны будутъ быть простыми кратными
отъ вѣса его атома или его эквивалента. Нап-
-римѣръ, мы имѣемъ соединеніе водорода
съ кислородомъ - воду, въ которомъ одинъ
атомъ H соединенъ съ 1 атомомъ O. При-
(1)(8) -давъ къ нему еще одинъ атомъ кис-
(8)(1)(8) -лорода, мы получимъ другое соедине-
-ніе тѣхъ-же элементовъ - перекись
водорода, гдѣ отношеніе вѣсовъ будетъ
1:16; а 16 и 8 суть числа кратныя 8.
Или: въ соединеніяхъ желѣза съ кисло-
-родомъ: въ закиси желѣза (FeO) отно-
-шеніе вѣсовъ 28:8, т.е. одинъ атомъ же-
-лѣза связываетъ 1 атомъ кислорода; дру-
гое-же соединеніе-окись желѣза (Fe_2O_3) по-
(28)(8) -лучится изъ этого черезъ прибав-
-ку 1 атома желѣза и двухъ ато-
(28)(28)
(8)(8)(8) -мовъ кислорода. Отношеніе вѣ-

совъ будетъ 56:24; здѣсь 56 есть число кратное 28 - эквиваленту желѣза и 24 - кратное 8 - эквиваленту кислорода. —

Изъ всего раньше изложеннаго нами можно заключить о томъ, какъ важно знать атомные вѣса элементовъ, такъ какъ не только отъ атомнаго вѣса элемента зависитъ количества, въ которыхъ онъ входитъ въ соединения, но и свойства элементовъ зависятъ отъ него и съ его измѣненіемъ измѣняются. Вслѣдствіе этого знаніе истинной величины атомнаго вѣса для каждаго элемента есть для 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 образовать 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 особые эквиваленты.

Поясним это примѣромъ.

Мы упоминали о двухъ соединеніяхъ водорода съ кислородомъ: водѣ, гдѣ на 1 вѣсов.

часть H приходится 8 вѣсов. частей O, и перекиси водорода, гдѣ на 1 вѣс. часть H приходится 16 вѣс. частей O. Все, что мы знаемъ, это то, что атомъ кислорода въ 8 разъ тяжелѣе атома водорода. Но мы можемъ принять, что онъ тяжелѣе въ 16 разъ, и отъ этого ничего не измѣнится. Слѣд, мы имѣемъ для кислорода какъ-бы два эквивалента: для воды — 8, а для перекиси водорода — 16. Намъ, слѣдовательно, при назначеніи атомнаго вѣса кислорода предстоитъ выборъ между 8 и 16; но то, что мы знаемъ, не даетъ намъ никакого права на выборъ того или другого эквивалента. Въ виду этого мы можемъ написать двоякія формулы этихъ соединеній. Если примемъ вѣсъ атома кислорода равнымъ 8, то формула воды будетъ HO, а перекиси водорода HO_2. Если-же допустимъ, что атомный вѣсъ кислорода = 16, то формула воды будетъ H_2O (отношеніе вѣсовъ 2:16 = 1:8), а перекиси водорода — HO.

— То-же самое представляется намъ и относительно другихъ элементовъ, образующихъ нѣсколько родовъ соединеній. Такъ, углеродъ (C) даетъ съ кислородомъ два соединенія: окись углерода, въ которомъ отношеніе вѣсовъ углерода къ кислороду = 6:8, и угольный ангидритъ, въ

которомъ отношеніе вѣсовъ 6:16. Слѣдовательно мы можемъ принять атомный вѣсъ углерода равнымъ 3 или 12. Если примемъ его равнымъ 3, то формулы окиси углерода и угольнаго ангидрида напишутся такъ: C_2O и CO. Если-же примемъ его равнымъ 12, то они будутъ: CO и CO_2.

Соображенія, на основаніи которыхъ устанавливается атомный вѣсъ элементовъ, мы изложимъ впослѣдствіи, а пока замѣтимъ только, что для тѣхъ элементовъ, которые представляютъ собою газы или по крайней мѣрѣ могутъ быть обращены въ паробразное состояніе, существуетъ нѣкоторая правильность, благодаря которой можно съ точностью установить ихъ атомный вѣсъ. Для тѣлъ-же твердыхъ или жидкихъ, не обращающихся въ паробразное состояніе, это гораздо труднѣе и сложнѣе: нужно принять во вниманіе много соображеній для того, чтобы вывести правильно атомные вѣса.

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

Назв. элемен.			Назв. элем.			Назв. эл.		
Азотъ	N	14	Водородъ	H	1	Кислородъ	O	16
Боръ	B	11	Желѣзо	Fe	56	Кремній	Si	63
Бромъ	Br	80	Іодъ	I	127	Хлоръ	Cl	35.5

Мышьякъ	As	75.	Свинецъ	Pb	207	Фосфоръ	P	31
Натрій	Na	23	Серебро	Ag	108	Фторъ	H	19
Олово	Sn	118	Сѣра	S	32	Хромъ	Cr	52,4
Платина	Pt	197	Углеродъ	C	12	Цезій	Cs	132
Ртуть	Hg	200	Теллуръ	Te	128	Цинкъ	Zn	65.

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

Если-же мы напишемъ 2H или H_2, то это будетъ означать 2 атома водорода съ вѣсомъ, равнымъ 2 и т. д.

Когда нужно обозначить какое нибудь соединеніе, то употребляется его „формула", состоящая изъ знаковъ элементовъ, входящихъ въ соединеніе. Такъ какъ всякое соединеніе будетъ вполнѣ охарактеризовано, если мы знаемъ, какіе эле-

менты и въ какомъ количествѣ въ него вхо-дятъ, то мы поэтому можемъ обозначить формулами всевозможныя соединенія. Такъ, формула воды будетъ H_2O (2 атома H и 1 ат. O), формула перекиси водорода - HO; окиси угле-рода - CO, углекислоты - CO_2; закиси желѣ-за - FeO; окиси желѣза - Fe_2O_3 и т. д.

- Формула, подобно знаку элемента, также имѣетъ кромѣ качественнаго значенія и ко-личественное, и мы можемъ помощью ея производить разныя вычисленія.

Такъ напр., положимъ имѣемъ окись мѣди и желаемъ знать, сколько изъ пуда такой руды можно получить металлической мѣди. Мы знаемъ формулу окиси мѣди - CuO. Подставивъ въ эту формулу атомныя вѣса, получимъ: 64 + 16 = 80 = суммѣ атом-ныхъ вѣсовъ или такъ называемый "частич-ный, молекулярный вѣсъ". Итакъ, въ 80 вѣсовыхъ частяхъ окиси ртути содер-жится 64 вѣсов. части мѣди и 16 вѣсов. частей кислорода. Слѣдовательно, въ пудѣ окиси мѣди содержится металлической мѣди: - 80 : 64 = 40 : x, откуда опредѣлимъ x. На практикѣ, конечно, получится мѣ-ди менѣе этого количества, но эта не-точность зависитъ отъ несовершенства способовъ ея добыванія, и если-бы мы про-извели эту операцію въ лабораторіи самымъ тщательнымъ образомъ, то

получили-бы именно это самое количество.-

Помощью химических знаков и формул мы можем письменно выразить какую угодно реакцію. Для этого мы пишем отдельно тѣла, участвовавшіе въ реакціи и тѣла, образовавшіяся послѣ реакціи, и соединяемъ ихъ знакомъ равенства. Тогда полученная 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, напримѣръ, уравненіемъ реакцію образованія чистой мѣди и воды изъ окиси мѣди посредствомъ отнятія у окиси мѣди кислорода пропускаемымъ надъ него водородомъ (смотри-разложеніе малахита)

До реакціи имѣли CuO и H. Послѣ реакціи получили металлическую мѣдь и воду.

Слѣд., $CuO + H = Cu + H_2O$

Но во второй части этого уравненія водорода 2 частицы; слѣд., и въ первой части мы должны взять его 2 частицы. Для того, чтобы обозначить, что взято столько то частицъ какого-либо вещества, ста-

вимъ коэффиціентъ съ лѣвой стороны знака элемента. Наше уравненіе. приметъ тогда нижеслѣдующій окончательный видъ:

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

Изобразимъ реакцію полученія водорода изъ цинка и хлористо-водородной кислоты.
До реакціи имѣемъ Zn и HCl. Послѣ реакціи получаемъ хлористый цинкъ и водородъ. Хлористый цинкъ составленъ такъ, что на 67 вѣсов. частей цинка приходится $2 \cdot 35,5 = 71$ вѣсов. часть Cl. Слѣд, формула его будетъ $ZnCl_2$. Значитъ, уравненіе будетъ:

$$Zn + HCl = ZnCl_2 + H$$

Замѣчая, что Cl во второй части уравненія находится 2 частицы, заключаемъ, что и въ 1-й части уравненія надо взять 2 частицы HCl, и окончательная форма уравненія будетъ:

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

(Надо-бы писать $2H$, но мы узнаемъ дальше, что правильные H_2, обозначая этимъ, что эти 2 атома H не отдѣльны, а соединены вмѣстѣ, образуя сложную частицу.)
— Такимъ образомъ мы можемъ всегда помощью химическаго уравненія выразить всякую реакцію.
Но химическія уравненія имѣютъ не только теоретическій интересъ, но и практическій. Напримѣръ, пусть мы хотимъ

наполнить баллонъ водородомъ. Емкость баллона равна, допустимъ, 1000 куб. mt. Надо узнать, сколько потребуется цинка и хлористо-водородной кислоты (HCl) для полученія необходимаго количества водорода.

Напишемъ уравненіе реакціи:

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

Подставивъ въ это уравненіе атомные вѣса, получимъ: $67 + 2(1 + 35,5) = (67 + 71) + 2$

$$67 + 73 = (67 + 71) + 2.$$

Слѣдовательно, изъ каждыхъ 67 клгр. цинка получается 2 клгр. водорода. Вѣсъ одного куб. метра водорода опредѣляется изъ опыта; пусть онъ = 0,09 клгр. Тогда, 1000 куб. метровъ его вѣсятъ 90 клгр, и изъ пропорціи: $67 : 2 = x : 90$, мы опредѣлимъ необходимое намъ количество цинка. Подобно этому опредѣлимъ и количество хлористо-водородной кислоты.

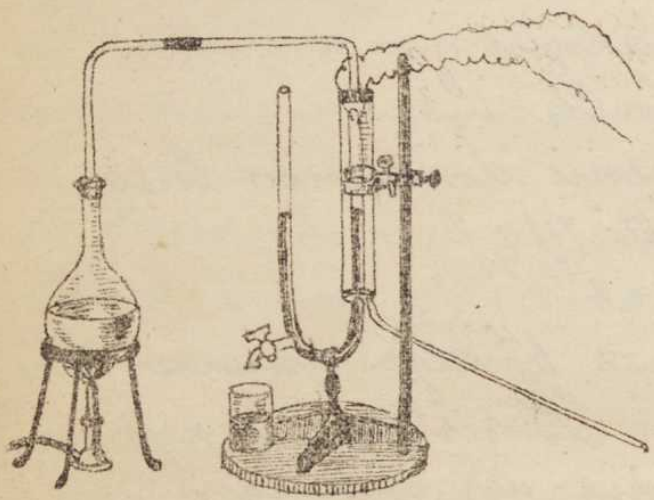
Объемныя отношенія при образованіи химич. соединеній.

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

Чтобы показать это, произведем следующий опыт.

Прибор, изображенный на черт. 5, состоит из центральной узкой трубки, называемой „эвдиометром." Трубка эта барометрической длины, калиброванная, запаянная с одного конца и открытая с другого; в верхней ея части вплавлены две платиновыя проволоки. Наполнив эвдіометр ртутью, опрокидывают его в чашку со ртутью и затем вводят в него 2 объема

Чер. 5.



водорода и 1 об. кислорода. Если соединим концы платиновых проволок с электрической батареей, то между ними появляется искра, и водород вступает в соединение с кислородом, образуя воду. Вода представляет для нас в этом опыте то удобство, что при 100° она находится в парообразном состоянии, что дает нам возможность сравнить взятые объемы и объем, полученный. Но мы должны измерять объемы при постоянном давлении и температуре, иначе объемы будут несравнимы. Чтобы удовлетворить 1-му условию, существует присно-

соединіе, чтобы привести ртуть помощью винта къ тому-же уровню, на которомъ она стояла до пропусканія электрическаго тока; при одинаковомъ давленіи ртуть въ эвдіометрѣ до и послѣ вспышки должна стоять противъ однихъ и тѣхъ-же дѣленій. Для того, чтобы удовлетворить второму условію, эвдіометръ окружаютъ другой, болѣе широкой трубкой, черезъ которую пропускаютъ во время опыта водяной паръ изъ колбы a, поддерживая такимъ образомъ 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 объема кислорода и 2 объема водорода даютъ 2 объема водянаго пара, что мы и напишемъ такъ:

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

Замѣтимъ, что для образованія воды всегда требуется на 2 объема водорода 1 об. кислорода. Если мы возьмемъ больше кислорода, то лишній объемъ кислорода не вступитъ въ соединеніе; въ этомъ мы легко удостоимся, введя въ атмосферу полученнаго соединенія тлѣющую лучину: послѣдняя вспыхиваетъ яркимъ пламенемъ. Если-же

взять лишній объемъ водорода, 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"

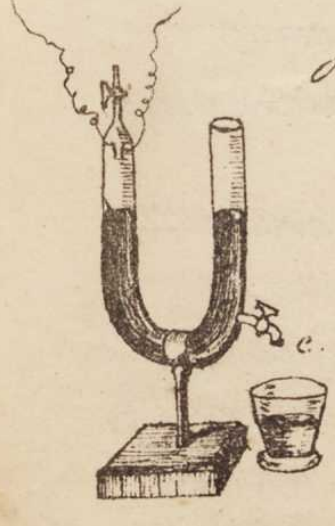
1) „Если два элемента соединяются другъ съ другомъ въ газо- или паро-образномъ состояніи, то объемы ихъ находятся въ простыхъ отношеніяхъ между собою" (1:2; 2:3; 1:3 и т. д.)

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

- Эти законы справедливы только для тѣлъ, находящихся въ газо- или паро-образномъ состояніи; для тѣлъ же жидкихъ и твердыхъ подобная правильность такъ сложна и запутана, что его трудно руководиться

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

Количество реакцій, гдѣ газы прямо соединяются, очень ограничено. Есть не мало соединеній, которыя получить реакціей соединенія невозможно, а получаются онѣ только реакціей разложенія. Правильность законовъ Гей-Люссака въ этомъ случаѣ подтверждается разложеніемъ тѣла на составныя части. – Къ подобнаго рода соединеніямъ относится амміакъ – газообразное тѣло, водный растворъ котораго въ общежитіи извѣстенъ подъ названіемъ нашатырнаго спирта. Амміакъ есть соединеніе азота съ водородомъ (NH_3). Прямымъ соединеніемъ азота съ водородомъ его получить нельзя, но полученный уже амміакъ мы можемъ разложить на составныя части. Для этого употребляется приборъ, изображенный на чер. 6. Эвдіометрическая часть снабжена краномъ для того, чтобы можно было изслѣдовать полученную смѣсь по свойствамъ составляющихъ ее газовъ. Уровень ртути въ обоихъ колѣ-



Чер. 6.

нахъ трубки фо и послѣ вспышки можно установить на одной высотѣ, выпуская ртуть изъ крана с.

Пропуская электричество между платиновыми проволоками въ верхней закрытой части трубки, гдѣ находится аммiакъ, мы разлагаемъ его на водородъ и азотъ. Разложеніе, идущее сначала довольно энергично, начинаетъ вскорѣ замедляться; для ускоренія разложенія мы подливаемъ ртути въ открытое колѣно трубки. Почему при этомъ разложеніе начинаетъ опять 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, слѣдовательно, разложеніе замедляется. Приливая ртути, мы увеличиваемъ давленіе, и заставляемъ частицы аммiака сближаться между собою.

Измѣряя объемы данный и полученный, мы замѣчаемъ, что при разложеніи аммiака объемъ увеличивается вдвое.

Путемъ анализа мы можемъ опредѣлить, сколько получается N и сколько H. Анализъ производится слѣдую-

щимъ образомъ. Впускаемъ въ трубку опредѣленное количество кислорода. Кислородъ вступаетъ въ соединеніе съ H, и въ эвдіометрѣ получается смѣсь воды, кислорода и азота. Если введемъ въ эту смѣсь шарикъ изъ кокса, смоченный крѣпкой сѣрной кислотой, то сѣрная кислота отнимаетъ всю влагу, и въ эвдіометрѣ останется такимъ образомъ смѣсь азота съ кислородомъ. Кислородъ удалимъ, введя шарикъ, смоченный щелочнымъ растворомъ пирогалловой кислоты, которая обладаетъ способностью поглощать кислородъ. Опредѣливъ объемъ, занимаемый оставшимся азотомъ, мы найдемъ, что онъ занимаетъ 1/4 объема; смѣс., водородъ — 3/4 объема. Слѣдов., на 1 объемъ азота приходится 3 объема водорода. Но такъ какъ мы видѣли, что при разложеніи амміака объемъ удваивается, то, слѣдов., при соединеніи онъ уменьшается вдвое, т. е. изъ 3 объемовъ водорода и 1 об. азота получается 2 объема амміака. Этотъ результатъ мы записываемъ такимъ образомъ:

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

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

Въ физикѣ есть формула, связывающая

объемъ, вѣсъ и плотность 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 сложнаго тѣла, которое трудно получить реакціями соединенія или 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:

$$v^{N} = \frac{14}{0,96} = a.$$

Разсуждая также относительно кислорода, найдемъ:

$$v^{O} = \frac{16}{1,10} = b.$$

Оказывается, что отношеніе $\frac{a}{b} = 1$; слѣдовательно, при образованіи окиси азота кислородъ и азотъ соединяются въ равныхъ объемахъ. Посмотримъ, каковъ будетъ объемъ смѣси.

$$v^{NO} = \frac{14+16}{d_{NO}} = c = 2a.$$

(около 2)

Слѣдов., объемное уравненіе напишется такъ:

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

– Изложенные нами законы Гей-Люссака важны главнымъ образомъ по тѣмъ послѣдствіямъ, которыя изъ нихъ вытекаютъ.

Послѣдствія эти имѣли столь большое значеніе для химіи, что періодъ, послѣдовавшій за ихъ открытіемъ, есть одинъ изъ самыхъ цвѣтущихъ періодовъ развитія химіи. Къ этимъ послѣдствіямъ мы теперь и перейдемъ.

При соединеніи элементовъ наблюдается правильность, какъ по отношенію къ вѣсу тѣлъ, вступающихъ въ соединеніе, такъ и по отношенію къ объемамъ. Отсюда естественно возникаетъ вопросъ: нѣтъ-ли между вѣсами равныхъ объемовъ или между объемами равныхъ вѣсовъ какого-либо соотношенія? Оказывается, что это соотношеніе существуетъ. Для обнаруженія его сравнимъ вѣса равныхъ объемовъ (можемъ сравнить и объемы равныхъ вѣсовъ), т. е. возьмемъ равные объемы различныхъ элементовъ и взвѣсимъ ихъ. Но вѣса равныхъ объемовъ 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, а потому будетъ правильнымъ отнести удѣльные вѣса къ какому нибудь

химическому элементу, положимъ къ водороду. Сравнивъ это, мы замѣчаемъ, что полученныя числа, выражающія удѣльные вѣса, почти не разнятся отъ чиселъ, выражающихъ атомные вѣса.

Элемен.	Уд. вѣса по отн. къ В.	Уд. вѣса по отн. къ воз.	Атом. вѣс.
H	1	0,069	1
O	15,9	1,105	16
N	14	0,97	14
Cl	35,2	2,45	35,5.

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

Этотъ странный повидимому фактъ наводитъ насъ на размышленіе, почему это такъ, и мы не можемъ объяснить себѣ его иначе, какъ приявши, что равные объемы газообразныхъ элементовъ содержатъ въ себѣ одинаковое число атомовъ. И дѣйствительно, къ этому-же выводу мы пришли путемъ нѣкоторыхъ разсужденій.

Положимъ числомъ равные объемы достаточно большіе различныхъ элемен-

-тов: H, O, Cl, N и т. д. Отношение
весов этих объемов будет 1:16:35,5:14.
Если мы представим себе мысленно, что
мы дробим каждый из этих объемов
пополам, то отношение весов остает-
-ся то-же. Будем мысленно продолжать
это дробление на 4, 8 и т. д. при условии,
что дробление идет на одинаковые числа.
Предположим, что дошли до такого ма-
-лого объема H, который содержит лишь
1 атом. Тогда равный объем кислорода
будет весить в 16 раз более, а мы зна-
-ем, что количество O, весящее в 16 раз
более атома водорода, есть атом кислоро-
-да; количество хлора, весящее в 35,5 раза
более атома водорода, есть атом хлора
и т. д. Таким образом приходим к
важному выводу, что атомы всех элемен-
-тов занимают равные объемы. Но этот
вывод не совсем правилен, и вот по-
-чему: когда мы имеем какой-либо объем,
то он занят не только атомами, но
и между-атомным пространством. След.,
пользуясь объем не весь заполнен одним
атомом водорода.
Правильнее будет формулировать этот
закон так: „в равных больших объ-
-емах газообразных тел содержит-
-ся одинаковое число атомов".

Этотъ весьма важный выводъ былъ сдѣ-
-ланъ Авогадро и Ампером, но такъ
какъ впервые онъ былъ напечатанъ Аво-
гадро, то и носитъ названіе „гипотезы
Авогадро": „равные объемы" газообраз-
ныхъ тѣлъ содержатъ равное число
матеріальныхъ частицъ".

При этомъ замѣтимъ, что какъ Авогадро,
такъ и Ампер пришли къ этому выво-
-ду не химическимъ путемъ, а чисто тео-
-ретическимъ; на основаніи того, что коэф-
фиціенты расширенія газовъ почти равны
между собою, и что газы подчиняются за-
-кону Маріотта. Если допустимъ, что въ
двухъ равныхъ объемахъ заключается не-
одинаковое количество частицъ, т.е. въ
одномъ они будутъ тѣснѣе расположены,
нежели въ другомъ, то законъ Маріотта
дѣлается недопустимымъ; при этомъ-же
предположеніи они становятся понятны-
-ми.

Съ теченіемъ времени накопилось столько
фактовъ, подтверждающихъ эту гипоте-
-зу, что она теперь чаще называется за-
-кономъ и имѣетъ громадное значеніе. Въ
виду ея важности мы не можемъ удовлет-
-вориться даннымъ нами доказательст-
-вомъ, такъ какъ оно недостаточно стро-
-го. Поэтому приведемъ другое доказатель-

тво, которое будет вполне строго, если предположить атомистическое строение вещества и атомы различных тел различными по весу.

Возьмем образование хлороводорода.

Имеем весовое уравнение, выражающее некоторое эмпирическое данное, результат анализа:

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

Если принять атомистическую гипотезу и что веса атомов различных элементов различны, то из этого уравнения видим, что 1 атом H требует для своего полного насыщения 1 атом Cl. Если возьмем какое нибудь количество H, то в нем будет заключаться определенное количество атомов, положим, n; эти n атомов H потребуют для своего насыщения n атомов Cl.

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

С другой стороны имеем уравнение опытное, касающееся объемов соединяющихся газов: H и Cl соединяются в равных объемах:

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

Сопоставляя эти два уравнения, мы приходим к заключению, что если предположить, что в одном объеме водорода заключается n атомов, то мы должны

предположить, что в равномъ объемѣ хлора содержится также N атомовъ. Авф., приходимъ къ выводу закона Авогадро. —

Обратимся теперь къ объемамъ сложныхъ тѣлъ.

Въ силу допущенія атомистической гипотезы мы дѣлаемъ себѣ такое представленіе объ образованіи соединеній: когда соединяется, напримѣръ, H съ Cl, то 1 атомъ H и 1 атомъ Cl въ силу своего сродства сцѣпляются, образуя нѣчто неразрѣзное, новое химическое нерѣлимое. Это количество сложнаго тѣла называется „частицей." Въ силу нашего представленія объ атомахъ мы видимъ, что это и будетъ малѣйшая матеріальная частица, могущая существовать въ отдѣльности, „молекула." Итакъ, молекулой или „частицей" называется малѣйшая часть сложнаго тѣла, могущая существовать отдѣльно, сохраняя въ 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 нерѣлимое, химическій индивидуумъ, которому мож-

но противопоставить индивидуумы зоологический, ботанический и т. п., и как и эти последніе, она неразлимма. Но эта неразлимость не похожа на абсолютную неразлимость атомовъ. Как ботаническую или зоологическую особь, молекулу раздѣлить можно (напр., молекулу воды можно разложить на H и O), но при этомъ она прекращаетъ свое индивидуальное состояніе: она перестаетъ существовать, как молекула, и мы получаемъ атомы.

Посмотримъ, нѣтъ-ли какого нибудь соотношенія между объемами молекулъ и атомовъ. Вышеразсмотрѣнныя нами объемныя уравненія дают 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 беремъ наименьшее количество простыхъ тѣлъ, могущихъ составить частицу сложнаго тѣла, т. е. берем атомы простыхъ тѣлъ. Во вторыхъ частяхъ нашихъ уравненій мы получаемъ одинаковые объемы между собою, но неодинаковые съ объемами атомовъ, а занимающіе вдвое большіе

объемы. Такъ, 1 об. H + 1 об. Cl дают частицу HCl, занимающую объемъ вдвое больший объема атома H. Но такъ какъ объемъ атома есть величина постоянная, то и объемъ молекулы, всегда вдвое больший объема атома, есть величина постоянная, т. е. всѣ молекулы равны по объему или, такъ какъ эти разсужденія относились къ тѣламъ газообразнымъ: „всѣ молекулы газообразныхъ сложныхъ тѣлъ занимаютъ объемы равные между собою и вдвое большіе объемовъ атомовъ."

Этотъ выводъ и составляетъ „законъ Авогадро."

Еще удобнѣе подтвердить правильность этого закона слѣдующимъ разсужденіемъ.

— Мы знаемъ, что 1 объемъ H, содержащій N атомовъ, требуетъ для своего насыщенія равный объемъ Cl, содержащій также N атомовъ. Каждый изъ N атомовъ H, соединяясь съ 1 атомомъ 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 больший объема N атомовъ водорода. Слѣд., одна частица занимаетъ объемъ вдвое больший объема атома.

Точно также можемъ провѣрить этотъ

законъ, разсматривая образованіе воды. Если возьмемъ объемъ H, содержащій 2n атомовъ, то для образованія воды потребуется объемъ O, содержащій n атомовъ. Каждые 2 атома H, соединясь съ 1 атомомъ 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 водорода, 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 H, содержащій n атомовъ. Изъ этого количества H мы получимъ нѣкоторое количество HCl, содержащее n частицъ. Но объемъ каждой частицы HCl равняется объему двухъ атомовъ водорода, а вѣсъ ея = 1 + 35,5 = 36,5. Половина объема этой частицы будетъ занимать, слѣдов., объемъ равный объему водорода. Если примемъ вѣсъ этого объема водорода за единицу, то, слѣдов., вѣсъ частицы HCl будетъ равенъ 36,5 : 2 = 18,25. Но если объемъ HCl вѣситъ въ 18,25 разъ больше

равнаго ему объема водорода, то это число 18,25 и будетъ выражать собою удѣльный вѣсъ HCl. Итакъ, удѣльный вѣсъ HCl равняется 18,25, равнялся половинѣ 36,5, равняется половинѣ его частичнаго вѣса.

Разсуждая точно также найдемъ, что удѣльный вѣсъ воды (H_2O) = 18 : 2 = 9; амміака (NH_3) = = (14+3) : 2 = 8,5 и т. д.

Обобщимъ эти результаты. Если черезъ M обозначимъ частичный вѣсъ, черезъ D - плотность по отношенію къ водороду, то получимъ формулу: $D = \frac{M}{2}$, или:

$$M = 2D,$$

которая назыв. „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: опредѣленіе истиннаго частичнаго вѣса. Чтобы показать ея приложеніе, приведемъ примѣръ. — Есть соединеніе, называемое азотноватымъ ангидридомъ (газообразное тѣло краснаго цвѣта), въ которомъ, какъ показываетъ анализъ, на 14 вѣсов. частей азота приходится 32 вѣс. части кислорода; химическая формула этого соединенія, слѣдов., NO_2. Но она можетъ быть и N_2O_4, и N_3O_6, такъ какъ и въ этихъ фор-

мулах весовое отношение будет то-
же самое (7:16). Какая-же формула вер-
ные? — Пользуясь формулой Жерара, мы
найдем ответ на этот вопрос.
Если формула частицы NO_2, то ея час-
тичный вес будет = 14+32=46, а плот-
ность = 46:2 = 23; если-же примем форму-
лу N_2O_4, то тогда частичный вес = 92,
а плотность = 46. Таким образом, опре-
делив плотность азотноватого ангид-
рида, мы и найдем, какая из этих
формул верна. Изучая-же свойства это-
го газа, мы заметим, что с повышением
температуры он меняет свой цвет
или правильнее оттенок: красный цвет,
в который он окрашен, делается все
гуще; при охлаждении, наоборот, замед-
ляется обесцвечивание, и если этот газ
сгустить в жидкость, то замечается
лишь слабо желтоватое окрашивание. Опы-
тами найдено, что при низких темпе-
ратурах (до 30°) плотность пара = 46,
и формула, следов., N_2O_4; при темпе-
ратурах-же высших плотность = 23,
и формула,-следов. NO_2. — Отсюда видим,
что формула Жерара может указать
иногда даже причину некоторых изме-
нений: в данном случае причину изме-
нения цвета с изменением температуры.

Но вернемся опять къ закону Авогадро. Выше мы пришли къ тому заключенію, что частица сложнаго тѣла занимаетъ болѣе большій объемъ, чѣмъ атомъ элемента. Если допустить, что малѣйшая матеріальная частица газообразнаго элемента и есть его атомъ, то въ молекулярномъ 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 примѣненія. Но такой выводъ не оправдывается сравненіемъ свойствъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ. Не только въ физическихъ свойствахъ, какъ напр., въ подчиненіи законамъ Маріотта, Гей-Люссака и остальнымъ, не замѣчается разницы между простыми и сложными тѣлами, но и въ химическомъ отношеніи никакого общаго различія между ними усмотрѣть нельзя. Дѣйствительно, 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 H и O имѣютъ очень сильное сродство, однако,

буфуги смѣшаны, они остаются безъ
измѣненія, и требуетъ приложеніе пос-
-торонней энергіи, чтобы реакція прои-
зошла. Или: свободный азотъ принадле-
житъ къ тѣламъ наиболѣе индифферент-
нымъ и ни съ чѣмъ (кромѣ титана
и бора) ни прямо, ни при нагрѣваніи
не соединяется; между тѣмъ его сое-
-диненіе – амміакъ, наоборотъ, показы-
ваетъ большое стремленіе къ прямымъ
реакціямъ и напр. съ HCl даетъ соедине-
-ніе при всякихъ температурахъ. Такъ
что тутъ, очевидно, есть въ выводѣ
какое-то недоразумѣніе. Но это про-
тиворѣчіе исчезнетъ, когда мы приведемъ
еще одно (алгебраическое) доказательство
закона Авогадро, состоящее въ слѣдующемъ.
Существуютъ законы, связывающіе ско-
рость прохожденія газовъ черезъ малыя
отверстія съ ихъ плотностью. Разные
газы, взятые при одинаковыхъ физическихъ
условіяхъ, т.е. при одномъ и томъ-же
давленіи и при одной температурѣ,
проходятъ черезъ малое отверстіе съ
неодинаковой скоростью (эффузія). Най-
дено, что „скорости эффузіи газовъ
обратно пропорціональны корнямъ
квадратнымъ изъ плотностей." Если
обозначимъ черезъ C и C' скорости

эффузіи двухъ газовъ, а черезъ D и D' - ихъ плотности, то законъ этотъ напишется формулой такъ:

$$C : C_1 = \sqrt{D'} : \sqrt{D}$$

Кинетическая теорія газовъ предполагаетъ, что газы состоятъ изъ малыхъ матеріальныхъ частицъ, 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 виду этого мы можемъ замѣнить нашу скорость эффузіи средней скоростью. 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 замѣнить плотности вѣсами этихъ объемовъ

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

Предположимъ, что малѣйшая матеріальная частица одного газа вѣситъ p; другого - p'; число частицъ въ пер-

волчъ объемъ n, во второмъ n'. Тогда въсъ объема перваго газа можемъ выразить черезъ np, втораго - черезъ n'p'. Слъд.,

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

Намъ надо доказать, что $n = n_1$. Для этого приведемъ слъдующее разужденіе.

Если мы имъемъ 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. - Дъйствительно, если смъшаемъ эти два газа, то не замѣтимъ измѣненія температуры и давленія. А между тѣмъ, если-бы живая сила одного газа не была-бы равна живой силѣ другого, то при смъшеніи этихъ газовъ получилась-бы новая живая сила, что и вызвало бы измѣненіе температуры. - Извѣстно, 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:

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

$$v^2 : v_1^2 = m' : m.$$

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

$$m' : m = p' : p$$

Или: $$v^2 : v_1^2 = p' : p$$

$$v : v_1 = \sqrt{p'} : \sqrt{p}$$

Соединяя это выражение съ формулой

$$v : v_1 = \sqrt{n'p'} : \sqrt{np}$$

находимъ:

$$\frac{n'p'}{np} = \frac{p'}{p}$$

Откуда:

$$n = n'.$$

— Вышеприведенные законъ эффузіи одинаково примѣнимъ къ простымъ и сложнымъ газамъ; въ разсужденіяхъ нашихъ ниже также не входило понятія о простомъ или сложномъ тѣлѣ. Выводы, 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, заключается равное число матеріальныхъ частицъ."

Но тогда мы дѣлаемъ слѣдующій выводъ — Предыдущіе выводы показали намъ, что если имѣемъ n частицъ HCl, то атомовъ водорода въ равномъ HCl объемѣ будетъ $2n$. Сопоставивъ это съ нашимъ выводомъ

$\boxed{H}$ $2n$ ат. $\boxed{HCl}$ n час.

закона Авогадро, мы должны принять, что атомы H находятся въ этомъ объемѣ не отдѣльно, а сложенными по два, т. е. что „матеріальная частица водорода состоитъ изъ двухъ атомовъ." Только въ такомъ случаѣ число матеріальныхъ частицъ въ

равныхъ объемахъ будетъ одинаково.
Итакъ, исходя изъ закона Авогадро, мы должны принять, что атомы элементовъ не находятся въ свободномъ состояніи, но часть средства ихъ удовлетворена, хотя и такими-же атомами. Следов., надо приложить посторонюю энергію для того, чтобы отдѣлить, напр., два соединенные атома К другъ отъ друга. А отсюда уже понятно, почему простыя тѣла не обладаютъ большимъ химическимъ средствомъ, чѣмъ сложныя. —

Все сказанное относится къ тѣламъ, матеріальная частица которыхъ состоитъ изъ двухъ атомовъ. Но есть элементы, въ которыхъ атомы находятся въ отдѣльномъ состояніи. Такъ, наблюденія надъ плотностью паровъ нѣкоторыхъ летучихъ металловъ (Hg, Zn) показали, что при очень высокой температурѣ молекулы раздѣляются, и атомы появляются въ отдѣльности. - Есть также простыя тѣла, частица которыхъ состоитъ изъ большаго числа атомовъ, чѣмъ 2. Такъ напр., особое видоизмѣненіе кислорода - озонъ, трехъ-атомно; отличіе въ свойствахъ этого тѣла отъ свойствъ кислорода и объясняется тѣмъ, что частица озона содержитъ 3 атома кислорода, а

не 2, какъ частица этого послѣдняго. Но эти указанные нами случаи суть только отступленія отъ правила о двухъ-атомности 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. Опредѣляя плотность тѣла въ газообразномъ состояніи и удваивая 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 превращаться въ паро- или газообразное состояніе и, сльдов., 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 тре-

брать неодинакового количества теплоты для того, чтобы их нагреть на одно и то-же число градусов. Если мы возьмем 50 гр. воды при 100° и 50 гр. воды при 0° и смешаем их, то получим 100 гр. смеси, температура которой будет средняя, т.е. 50°. Но если возьмем 50 гр. воды при 0° и прильем к ней 50 гр. ртути при 100°, то температура смеси окажется лишь 1,7°. Это указывает нам на то, что в 50 гр. ртути при 100° находится тепла гораздо меньше, чем в 50 гр. воды при той-же температуре, и во столько раз меньше, во сколько 1,7 меньше 50. Это отношение мы и называем "теплоемкостью."

"Опыты дали, что из всех тел наибольшей теплоемкостью обладает вода. Поэтому теплоемкость ея принимают за единицу, и теплоемкости других тел выражают дробями. —

Сравнивая теплоемкости элементов с их атомными весами, Дюлонг и Пти пришли к следующему закону: „теплоёмкости тел обратно пропорциональны их атомным весам."

Если обозначим через A и B - элементы, через C_a и C_b - их теплоемкости,

через P_a и P_b - их атомные веса, то получим слефующее сотношение:

$$C_a : C_b = P_b : P_a$$

Или: $$C_a \cdot P_a = C_b \cdot P_b.$$

Но так как полф а и в мы вправь подразумевать всякие элементы, то можем написать:

$$C_a \cdot P_a = C_b \cdot P_b = Const,$$ т. е.

произведение теплоемкости на атомный вэс есть величина постоянная" для всех элементов.

Эта величина для жидких и твердых тель одна, потому что теплоемкость в данном случае определяется относительно воды, а для газов - другая, ибо теплоемкость их определяется относительно воздуха. Число это для твердых и жидких тель равно приблизительно 6,4 Но закон этот, как и всякий эмпирический закон, имеет исключения, так, ему не подчиняются элементы: бор, кремний, углерод, и почему мы поймем впослъдствии. Для металлов неизвестно исключений: все они очень строго подчиняются этому закону, а для металлов послъдний и имеет главным образом большое значение (выбор из нескольких эквивалентов одного)

Для газов закон этот сохраняется

очень строго; постоянное число = 2,4.

Наибольшее колебание показывают жидкости. Нам станут понятны эти колебания, если мы примем во расчет, что жидкое состояние тела есть самое неправильное (самое правильное - газообразное, в котором частицы отдалены друг от друга и не связаны сцеплением) и что коэффициенты расширения жидкостей не одинаковы, а сильно колеблятся.

В виду отступлений жидкостей от закона Дюлонга и Пти, метод определения атомных весов, основанный на этом законе, употребляется только по отношению к твердым телам, преимущественно к металлам.

В последнее время найден еще один метод для определения частичного веса, весьма сильно распространившийся в науке и оказавшийся очень плодотворным. Это - „криоскопический метод", принадлежащий Раулю, и потому называемый также „раулевским методом". Он основан на следующем. Большинство жидких тел при понижении температуры переходят в твердое состояние (замерзают). Каждое из них имеет свою постоянную

точку замерзанія. Давно уже было извѣстно, что прибавленіе къ данной жидкости понижаетъ точку ея замерзанія. Раулю принадлежитъ заслуга, что онъ въ этомъ пониженіи усмотрѣлъ нѣкоторую правильность, а именно: „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 криоскопическаго метода.

Если возьмемъ 100 частицъ (молекулъ) растворителя (бензолъ, уксусная кислота, вода) и растворимъ въ немъ 1 частицу какого-либо тѣла, то замѣчается постоянное пониженіе температуры на 0,62° С. Такимъ образомъ, узнавъ на сколько понизилась точка замерзанія раствора, мы путемъ пропорціи можемъ установить и частичный вѣсъ растворенаго вещества.

– Обратимся теперь къ описанію частныхъ свойствъ элементовъ. Необходимость изучать эти частныя свойства указывалась нами на еще не высокое развитіе химіи въ научномъ отношеніи; задачу и цѣль науки состав-

ляютъ 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, называются металлоидами.

Существуютъ переходные элементы, обладающіе всѣми этими свойствами, но не вполнѣ подходящіе къ той или другой категоріи. Напр., 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, въ общемъ раздѣленіе элементовъ на металлы и металлоиды довольно рѣзкое. Оно оправдывается и при разсмотрѣніи химическихъ свойствъ элементовъ. Такъ, если возьмемъ какое-либо соединеніе металла съ металлоидомъ и будемъ подвергать его дѣйствію тока, то произойдетъ разложеніе этого соединенія, причемъ металлъ всегда выдѣлится на отри-

цательномъ полюсѣ, а металлоиды на положительномъ. Въ виду этого 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 этой группировки мы держаться не будемъ, такъ какъ 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 собой, но даже противоположны: водородъ относится къ металламъ, а кислородъ - рѣзкій представитель металлоидовъ. -

Металлоиды.

Водородъ.

Хим. знакъ = H. Ат. вѣсъ = 1.

Въ свободномъ состояніи водородъ встрѣчается на землѣ только въ исключительныхъ случаяхъ; такъ, онъ содержится

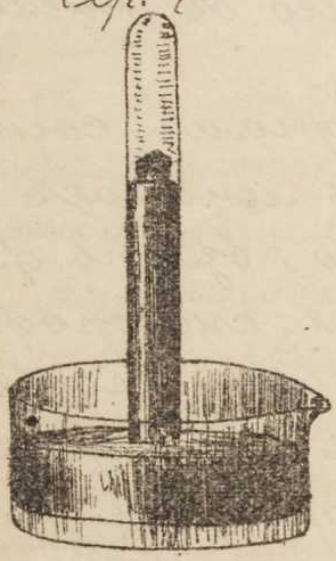
въ очень небольшихъ количествахъ въ вулканическихъ газахъ. Главнымъ-же образомъ онъ встрѣчается въ видѣ соединеній, изъ которыхъ самое распространенное - это вода, соединеніе его съ кислородомъ.

Полученіе водорода въ свободномъ состояніи производится изъ очень 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, которое отнимало-бы отъ воды кислородъ, и тѣмъ-бы, какъ говорятъ, большую степень сродства къ кислороду, чѣмъ водородъ, давало-бы съ кислородомъ болѣе постоянное соединеніе. Такихъ веществъ имѣется очень много; но между ними самою большою энергіею въ этомъ отношеніи обладаютъ металлы, а между ними - два: натрій (Na) и калій (K). Первый находится въ обыкновенной поваренной соли, второй - въ поташѣ. Оба они легче воды, мягки, легко измѣняются на воздухѣ. Приведя тотъ или другой изъ нихъ въ соприкосновеніе съ водою, можно получить количество водорода, соотвѣтствующее количеству взятаго металла. Опытъ этотъ производится слѣдующимъ образомъ.

Въ стеклянный цилиндръ (Чер. 7), напол-

ленный ртутью и опрокинутый нафъ ртутною ванною, вводятъ сперва воду, которая по легкости всплываетъ на верхъ,

Чер. 7.



а затѣмъ кусочекъ металлическаго натрія. Такъ какъ всѣ металлы растворяются въ ртути, давая „амальгамы" или „сортиры", то натрій мы предварительно завертываемъ въ бумажку. Такъ какъ Na легче воды, то онъ всплываетъ черезъ ртуть на поверхность воды въ цилиндрѣ, и, оставаясь на ней, отнимаетъ у нея кислородъ, съ которымъ соединяется, тогда какъ водородъ воды выдѣляется въ свободномъ состояніи; при этомъ уровень ртути въ цилиндрѣ будетъ сильно понижаться отъ образованія водорода.

Полученное соединеніе натрія съ кислородомъ содержитъ въ себѣ Na, O воды и половинное количество заключавшагося въ водѣ водорода. Это- такъ назыв. „ѣдкій натръ" или „гидратъ окиси натрія" - NaOH. Испытывая его дѣйствіе на лакмусъ, мы замѣтимъ, что онъ красный цвѣтъ переводитъ въ синій, откуда мы заключаемъ, что онъ представляетъ собою основаніе.

Реакцію можно изобразить такъ:

$$H_2O + Na = NaOH + H$$

Но частица H состоитъ изъ 2-хъ атомовъ и слѣдов., мы должны написать:

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

Водородъ не добываютъ обыкновенно съ помощью натрія или калія, вслѣдствіе дороговизны послѣднихъ; для добыванія его употребляютъ болѣе дешевые металлы: цинкъ (Zn) и желѣзо (Fe)

Мы видѣли, что Na и K дѣйствуютъ на воду при обыкновенной температурѣ. Другіе металлы дѣйствуютъ на воду только при повышеніи температуры и уже не столь энергично; это - металлы болѣе тяжелые, чѣмъ K и Na. Такъ, кальцій (Ca) вытѣсняетъ водородъ изъ воды только при нагрѣваніи и дѣйствуетъ менѣе энергично. Еще болѣе тяжелые металлы - цинкъ, желѣзо вытѣсняютъ изъ воды водородъ только при накаливаніи. Но если взять Zn мелкораздробленный (цинковая пыль) и воду горячую, то реакція идетъ болѣе успѣшно, и ее мы можемъ изобразить такъ:

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

Но если прильемъ къ водѣ какой либо кислоты, положимъ сѣрной (H_2SO_4), то реакція пойдетъ крайне энергично, причемъ слѣдуетъ замѣтить, что не кислота, разлагаясь, даетъ водородъ, а вода. Здѣсь мы встрѣчаемся

съ фактомъ совокупленія двухъ реакцій. Если-бы цинкъ разлагалъ воду, то имѣли бы реакцію: $Zn + 2H_2O = Zn H_2O_2 + H_2$; когда-же прибавимъ какой-либо кислоты, то прибавляется новая реакція, въ силу сродства основанія $Zn H_2O_2$ къ кислотѣ; двѣ эти реакціи сочетаются, слѣдствіемъ чего является болѣе энергичное разложеніе воды. Здѣсь кислота усиливаетъ выдѣленіе водорода изъ воды цинкомъ; она какъ-бы присоединяетъ свою энергію къ энергіи цинка, энергію, направленную на то, чтобы цинкъ образовалъ соединеніе $Zn(OH)_2$, къ которому она, какъ къ основанію, имѣетъ сильное сродство.

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

Или: $$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

Отсюда видимъ, что вода была взята до реакціи и она получается послѣ 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 водорода сначала разлагается цинкомъ, а потомъ вновь образуется отъ дѣйствія кислоты, и что Zn не вытѣсняетъ водорода изъ кислоты, видно изъ слѣдующаго. Если облить Zn крѣпкой сѣрной кислотой

то водородъ выдѣляться не будетъ; если же прибавимъ хотя немного воды, то отдѣленіе водорода будетъ происходить очень энергично.

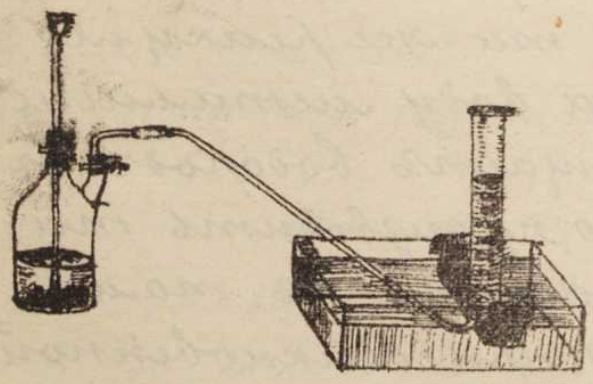
Вмѣсто цинка можно для полученія водорода взять и желѣзо, которое имѣетъ то преимущество передъ цинкомъ, что дешевле его. Но обыкновенно употребляется все-таки цинкъ, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что желѣзо всегда содержитъ въ себѣ примѣси углерода, дающаго съ Н- соединенія -углеродистый водородъ; такимъ образомъ водородъ получается нечистый, да и кромѣ того углеродистый водородъ есть газообразное вещество съ очень непріятнымъ запахомъ.

Укажемъ еще на одинъ способъ добыванія водорода; это-разложеніе водянаго пара посредствомъ металлическаго желѣза при возвышенной температурѣ. Опытъ въ сущности происходитъ совершенно та-же реакція, какъ и при дѣйствіи на воду металлическаго Na: какъ Na замѣщаетъ водородъ въ водѣ, такъ и Fe способно производить такое-же замѣщеніе; вся разница въ томъ, что Na разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ, а желѣзо только при очень сильномъ накаливаніи. Опытъ производится такимъ образомъ: въ фарфоровую трубку помѣщаютъ желѣзные опилки и подвер-

гают ъ ее дъйствію сильнаго жара; затъмъ пропускают ъ черезъ нее водяной паръ, который, приходя въ соприкосновеніе съ желѣзомъ, отдаетъ ему кислородъ, черезъ что водородъ его дѣлается свободнымъ и выходитъ изъ другого конца трубки вмѣстѣ съ неразложившимся водянымъ паромъ.

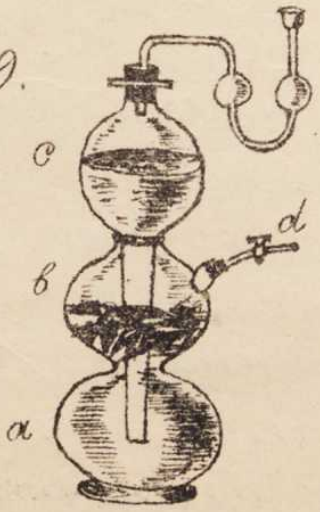
Снарядовъ, употребляемыхъ для добыванія водорода, существуетъ очень много. Простѣйшій изъ нихъ слѣдующій. Въ двугорлую или вульфову стклянку помѣщаютъ нѣкоторое количество цинка. Цинкъ для сильнѣйшаго дѣйствія на кислоту должен ъ представлять большую поверхность прикосновенія, чтобы въ данное время могли приходить въ соприкосновеніе наибольшія количества дѣйствующихъ веществъ. Для достиженія этого Zn берутъ возможно раздробленный, а именно зернистый цинкъ, т.е. расплавленный и вылитый съ нѣкоторой высоты въ воду. – Въ одно горло стклянки вставляется воронка, служащая для того, чтобы принятая жидкость препятствовала удаленію водорода черезъ эту воронку. Для выхода-же газа употребляется

Сер. 8.



особая газоотводная трубка, вставленная посредствомъ пробки въ другое горло стклянки и оканчивающаяся въ водяной ваннѣ подъ отверстіемъ стекляннаго цилиндра, наполненнаго водою. Если станемъ приливать въ стклянку кислоты, то замѣтимъ въ цилиндрѣ отдѣленіе пузырьковъ газа, который и есть водородъ. Не слѣдуетъ собирать первое количество выдѣляющагося водорода, 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 безпрерывно до истощенія дѣйствующихъ веществъ. Такъ какъ во многихъ случаяхъ необходимо управлять выдѣленіемъ газа по произволу, то для этого приспособлены другіе приборы, изъ которыхъ мы опишемъ приборъ Кипа. Онъ состоитъ изъ двухъ стеклянныхъ соединенныхъ между собою шаровъ A и B. Шаръ B имѣетъ сверху отверстіе, въ которое вставляется шаръ C, оттянутый въ коническую трубку, доходящую почти до дна шара A, и служащій воронкой. Въ средній шаръ

Черт. 9.



кладутъ цинкъ, а въ верхній наливаютъ сѣрной кислоты. Если открыть кранъ газоотводной трубки d, то воздухъ начнетъ выходить изъ прибора, а кислота изъ верхняго шара c переливаться въ нижній шаръ a; наполнивъ послѣдній, она поднимется въ шаръ b и начнетъ дѣйствовать на цинкъ, слѣдствіемъ чего явится выдѣленіе водорода изъ трубки d. Если закроемъ кранъ, то газъ вытѣснитъ кислоту изъ шара b, и выдѣленіе водорода прекратится. Если снова откроютъ кранъ, то H выходитъ изъ прибора, давленіе въ немъ уменьшается, кислота поднимается до уровня цинка, и выдѣленіе водорода снова начинается. (Чер. 9)

Къ верхнему шару снаряда иногда прикрѣпляется еще изогнутая съ расширеніемъ трубка, называемая предохранительной; назначеніе ея – не пропускать на воздухъ газовъ, развивающихся въ приборѣ, такъ какъ эти газы бываютъ часто съ непріятнымъ запахомъ, а иногда даже и ядовиты. Въ трубку эту наливается какая-либо жидкость, слой которой и прекращаетъ сообщеніе между содержимымъ прибора и наружной атмосферой.–

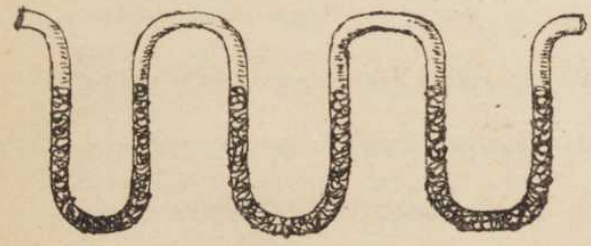
Водородъ, получаемый разными способами, обыкновенно не бываетъ чистъ, а содержитъ разныя примѣси, частью неизбѣжныя, какъ напр., влажность, частью зависящія отъ матеріаловъ, употребляемыхъ для его добыванія.

Такъ, продажные цинкъ и желѣзо никогда не бываютъ чистыми, а содержатъ разныя примѣси. Въ желѣзѣ находится углеродъ, дающій съ водородомъ 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 сѣрная кислота - крѣпкая, то H въ моментъ образованія дѣйствуетъ на кислоту, результатомъ чего являются газообразные продукты раскисленія: сѣроводородъ, сѣрнистый ангидридъ. Если берется хлористо-водородная кислота (HCl), 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-водородная кислоты, влажность. Но такъ какъ водородъ есть элементъ индифферентный, трудно реагирующій, то примѣси эти легко удалить. Для этого пропускаютъ водородъ черезъ рядъ U-образныхъ, соеди-

ненныхъ между собою трубокъ, содержащихъ вещества, долженствующія отнять примѣси. (Сер. 10)

Въ 1-ую трубку находятся кусочки пемзы, (минеральное вещество, очень пористое, состоящее изъ кремневыхъ соединеній - силикатовъ; кислоты на нее не дѣйствуютъ.) смоченныя растворомъ хлористой ртути (сулемы), которая задерживаетъ мышьяковистый водородъ и сѣроводородъ, образуя съ ними нелетучія соединенія. Пемза употребляется для того, чтобы поверхность прикосновенія была больше и очищеніе совершалось быстрѣе. - Во 2-ую трубку находится пемза, смоченная растворомъ ѣдкаго натра (NaOH), который, какъ сильное основаніе, будетъ задерживать всѣ примѣси, имѣющія кислыя свойства, напр. пары HCl, SO_2. 3-я трубка наполнена хлористымъ кальціемъ, веществомъ, задерживающимъ пары воды. Но въ виду того, что хлористый кальцій не задерживаетъ всей влаги, 4-я трубка наполняется пемзой, пропитанной крѣпкой сѣрной кислотой, веществомъ наиболѣе сильно обезвоживающимъ (сильнѣе ея обезвоживаетъ лишь фосфорный ангидридъ P_2O_5). -

Сер. 10.



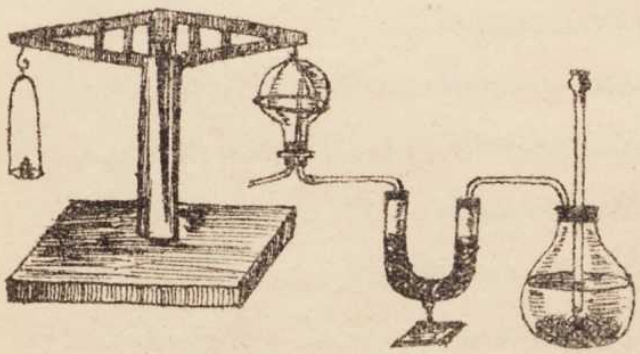
Когда не требуется особенной очистки, то употребляютъ чистые матеріалы. Такъ бе-

руть цинкъ, очищенный отъ мышьяка и углерода; сѣрную кислоту берутъ не особенно крѣпкую, и тогда вся очистка сводится лишь къ осушенію.

Физическія и химическія свойства

Водородъ есть безцвѣтный газъ безъ запаха и вкуса. Онъ принадлежитъ къ числу весьма легкихъ газовъ: это самый легкій изъ всѣхъ газовъ, почти въ 14,5 разъ легчайшій воздуха. Большая легкость водорода и служитъ причиной того, что имъ наполняютъ воздушные шары. Чтобы показать, что водородъ гораздо легче воздуха, производятъ слѣдующій опытъ. На одномъ концѣ коромысла чувствительныхъ вѣсовъ (Фиг. 11) прикрѣпляется опрокинутая

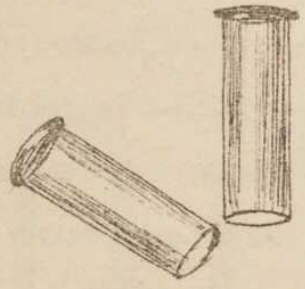
Фиг. 11.



колба, наполненная воздухомъ и закрытая пробкой съ пропущенными черезъ нее двумя трубками. Черезъ одну трубку осушенный водородъ входитъ въ колбу; другая сообщаетъ внутренность колбы съ наружной атмосферой. Колба съ трубками уравновѣшивается соотвѣтствующимъ грузомъ, но если наполнимъ колбу водородомъ, то моле-

тально чашка съ грузомъ перетянетъ.

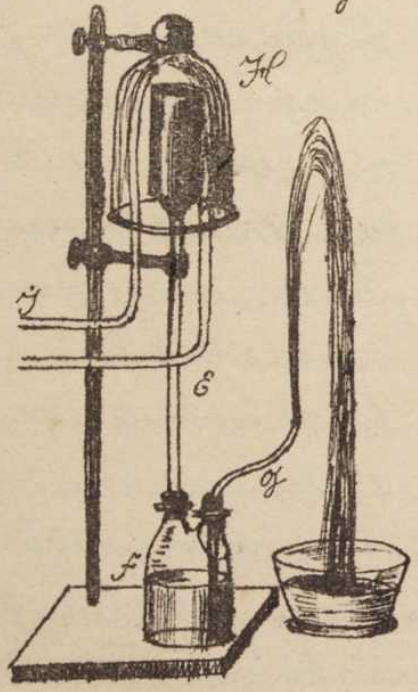
Пользуясь легкостью водорода, его можно собрать въ цилиндръ, опрокинутый отверстіемъ книзу, заставляя его вытѣснять изъ послѣдняго воздухъ, а также можно переливать его изъ нижняго цилиндра въ верхній. (Чер. 12)



Чер. 12.

Если переливать его въ цилиндръ такъ, какъ переливаютъ жидкости, т.е. сверху внизъ, то въ цилиндръ не останется водорода: весь онъ, по своей легкости, тотчасъ будетъ выходить и смѣшиваться съ воздухомъ.

Но если будемъ наполнять водородомъ цилиндръ обращенный отверстіемъ книзу, то онъ не будетъ выходить изъ цилиндра или, правильнѣе, будетъ только очень медленно смѣшиваться съ воздухомъ.



Чер. 13.

Малая плотность водорода объясняетъ и многія другія замѣчательныя свойства этого газа; такъ, водородъ чрезвычайно легко диффундируетъ, очень скоро вытекаетъ изъ тонкихъ отверстій, обладая наибольшею быстротою движенія сво-

ихъ частицъ. Это можно показать на слѣдующемъ опытѣ. (Чер. 13). Беретъ одинъ изъ тѣхъ глиняныхъ, пористыхъ цилиндрическихъ сосудовъ, какіе употребляются для составленія гальваническихъ элементовъ. Такой цилиндръ A закрываетъ отверстіемъ книзу надъ воронкой B. Горло этой воронки скрѣпляетъ каучуковою трубкою D со стекляною трубкою E, проходящею черезъ горло сосуда F, вмѣщающаго воду (для видимости опыта воду подкрашиваютъ лакмусомъ). Сосудъ F плотно закрытъ пробками, черезъ которыя, кромѣ трубки E проходитъ еще трубка G, доходящая до дна сосуда и оканчивающаяся вверху тонкимъ отверстіемъ. Цилиндръ A покрываетъ колпакомъ H, въ который черезъ трубку J проводятъ осушенный водородъ. — Между водородомъ, наполняющимъ колпакъ, и воздухомъ, находящимся внутри пористаго цилиндра, происходитъ диффузія и такъ какъ скорости истеченія газовъ черезъ малыя отверстія обратно пропорціональны корнямъ квадратнымъ изъ ихъ плотностей, то водородъ диффундируетъ въ 3,8 раза быстрѣе, чѣмъ воздухъ. Въ силу этого давленіе внутри цилиндра сильно увеличивается, и вода изъ сосуда F будетъ выбрасываться фонтаномъ. Когда черезъ нѣкоторое время установится рав-

повсюду, то снимемъ колпакъ A и прекратимъ выдѣленіе водорода. Тогда произойдетъ обратное явленіе: водородъ станетъ быстрые вытекать изъ цилиндра, чѣмъ воздухъ притекать въ цилиндръ; давленіе внутри цилиндра сильно уменьшится, и если мы трубку C помѣстимъ ниже уровня жидкости, то увидимъ, какъ эта послѣдняя станетъ быстро подниматься по ней вверхъ.-

Водородъ обладаетъ еще однимъ свойствомъ, состоящимъ въ какъ-будто связи съ его способностью диффундировать.- Если будемъ пропускать водородъ черезъ платиновую трубку, то, пока трубка холодная, мы получимъ у выходного отверстія столько-же водорода, сколько было его пропущено. Но если трубку нагрѣвать, то водорода получается меньше; онъ какъ будто проходитъ черезъ стѣнки трубки и, кажется, платина дѣлается при накаливаніи какъ-бы болѣе проницаемой для водорода. Оказывается, что это обстоятельство зависитъ отъ способности водорода растворяться въ металлахъ. Этою способностью разные металлы обладаютъ различно; въ высшей степени обладаютъ ею платина и особенно спутникъ ея - палладій. По наблюденіямъ Грема 1 объемъ палладія поглощаетъ до 900 объемовъ водорода;

при этомъ палладій увеличивается въ объемѣ, и удѣльный вѣсъ его становится меньше. Грэмъ видѣлъ сходство между способностью водорода къ соединеніямъ и его поглощеніемъ металлами, но назвалъ это поглощеніе „окклюзіею", потому что не получилъ опредѣленныхъ соединеній.-

Въ такомъ окклюзированномъ состояніи водородъ находится въ аэролитахъ, и этотъ фактъ въ связи съ спектральными наблюденіями показываетъ, что водородъ значительно распространенъ въ космическихъ пространствахъ, и что въ этомъ отношеніи онъ отличается отъ кислорода, присутствіе котораго въ солнечной атмосферѣ было открыто лишь недавно, да и то въ весьма незначительныхъ количествахъ

— Водородъ долгое время считали постояннымъ газомъ. Разные газы, какъ углекислота, хлоръ при сдавливаніи легко сгущались въ жидкость, но нѣкоторые газы упорно сопротивлялись этому сгущенію, и наиболѣе упорнымъ оказался водородъ. Опыты дали любопытный результатъ, что газы легко сгущаемые въ жидкость, какъ углекислота, представляютъ значительныя и притомъ отрицательныя отступленія отъ закона Маріотта, т.е. они сжимаются больше, чѣмъ совершенные газы. Водородъ, наоборотъ, представляетъ при всѣхъ давленіяхъ положительную сжимаемость, такъ

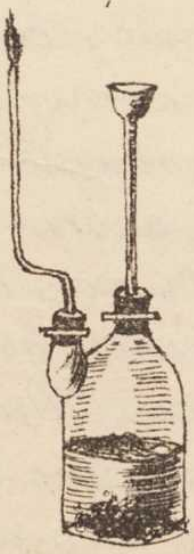
как онъ и при большихъ давленіяхъ (выше 100 атм.) представляетъ положительныя отступленія отъ закона Маріотта, т.е. сжимаетая онъ меньше, чѣмъ газы совершенные. Изъ этихъ наблюденій и отрицательныхъ результатовъ, полученныхъ изъ попытокъ сгустить водородъ при такихъ даже высокихъ давленіяхъ, какіе примѣнялись въ опытахъ Эндріуса (объемъ газа уменьшалася въ 500 разъ) и Каттерера (ок. 2890 атм.), было выведено заключеніе, что есть такіе газы, между частицами которыхъ не существуетъ сцѣпленія. Но изъ теоретическихъ соображеній оказалось, что ошибка при сгущеніи заключалась въ предвзятомъ мнѣніи, что давленіе и охлажденіе могутъ замѣнить другъ друга. (для нѣкоторыхъ газовъ, какъ напр. углекислота, хлоръ, легко сгущаемыхъ въ жидкость, это дѣйствительно наблюдается.) Когда-же примѣнили къ газамъ одновременное дѣйствіе этихъ двухъ силъ, то всѣ газы, считавшіеся постоянными: H, O, N и др., были сгущены въ жидкость. Но водородъ труднѣе всѣхъ постоянныхъ газовъ сгущается въ жидкость, и относительно его до сихъ поръ существуетъ сомнѣніе. – Пикте первый сгустилъ его (при -140° C и 600 атм.) и описываетъ его сгущенную струю, какъ непрозрачную, металлическаго вида; Ольшев-

кій-же описываетъ ее, какъ прозрачную жидкость. Это разногласіе объясняется тѣмъ, что какъ Пикте, такъ и Ольшевскій наблюдали сгущенный водородъ въ теченіи лишь одного момента, такъ какъ онъ быстро переходилъ въ газообразное состояніе.

Буфуги трудно сгущаемымъ газомъ, водородъ и мало растворяется въ водѣ и другихъ жидкостяхъ. Такъ, 100 объемовъ воды при 0° и 760 mm давл. растворяютъ лишь 1,9 об. водорода, спиртъ - 6,9 об.

Главное выдающееся свойство водорода - это его горючесть. Водородъ, выходящій изъ прибора легко зажечь (Ср. 14), и онъ тогда горитъ на воздухѣ безцвѣтнымъ, слабо-свѣтящимся пламенемъ. Но обыкновенно пламя не приходится наблюдать безцвѣтнымъ, что объясняется присутствіемъ въ атмосферѣ пыли, которая, попадая въ пламя, и сообщаетъ ему то или другое окрашиваніе; точно также и стекляннный конецъ газоотводной трубки сообщаетъ пламени желтое окрашиваніе, зависящее отъ присутствія въ этомъ случаѣ паровъ натрія, содержащагося въ стеклѣ. Для того, чтобы

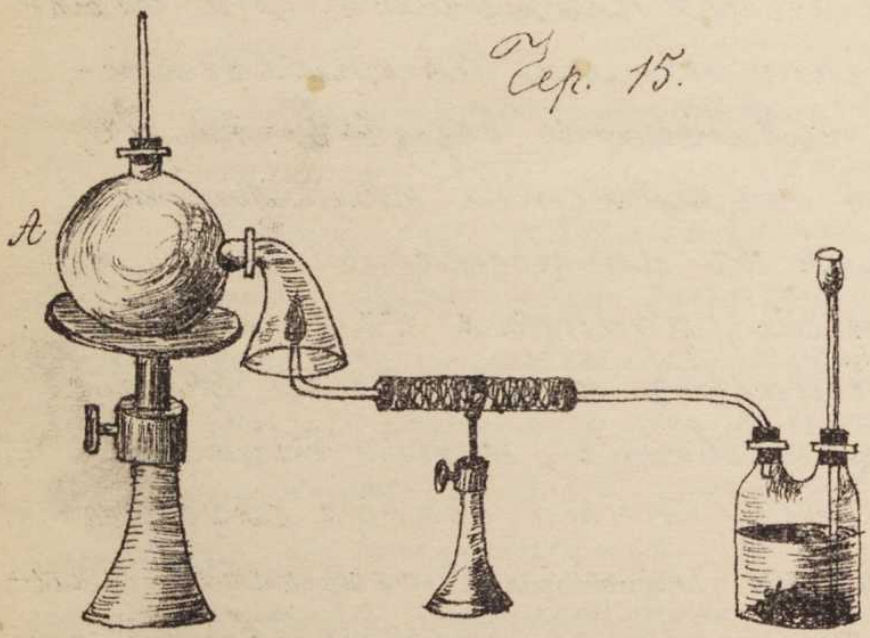
Ср. 14.



получить водородное пламя безцвѣтнымъ, необходимо выпускать его изъ платиноваго наконечника, или-же заставить горѣть H въ атмосферѣ, абсолютно не содержащей пыли. При зажиганіи водорода надо соблюдать слѣдующую предосторожность: не слѣдуетъ зажигать его до тѣхъ поръ, пока весь воздухъ изъ прибора не выйдетъ, такъ какъ смѣсь водорода и воздуха, назыв. „гремучимъ газомъ", будучи зажжена, сильно взрываетъ.

Вещество, получающееся при горѣніи водорода на воздухѣ, есть вода. Что это такъ мы видимъ изъ того, что во время горѣнія, если будетъ взятъ даже выгрѣтый водородъ, образуется вода, которая, охлаждаясь на стѣнкахъ сосуда, въ которомъ происходитъ горѣніе, скопляется въ капли, и можетъ быть собрана. Для этого лучше всего надъ пламенемъ горящаго въ воздухѣ водорода укрѣпить воронку (Чер. 15) и изъ нея

Чер. 15.

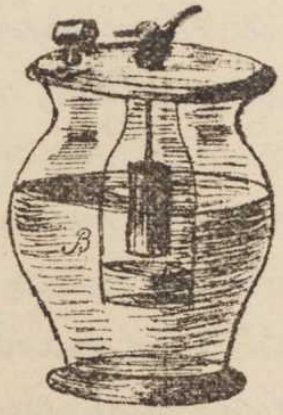


аспираторомъ вытягивать воздухъ. Струя воздуха унесетъ весь образовавшійся водяной паръ, который, охлаждаясь въ колбѣ А, дастъ капли воды на ея стѣнкахъ.

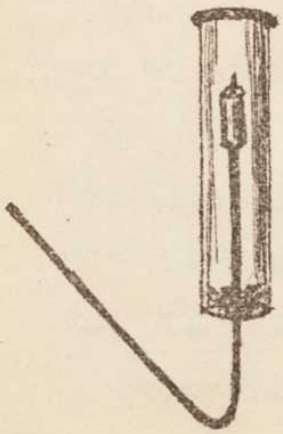
При обыкновенной температурѣ соединеніе водорода съ кислородомъ происходитъ подъ вліяніемъ мелкораздробленной платины, получающейся при ея прокаливаніи или при разложеніи нѣкоторыхъ ея разложеній, и называемой „губчатой платиной". Если струю водорода пустить на такую платину, то онъ загорается. Это зависитъ отъ того, что губчатая платина сгущаетъ на своей поверхности газы; сгущеніе это сопровождается значительнымъ повышеніемъ температуры, и когда платина раскалится, то сгущенный въ ней водородъ загорается. Но это повидимому не такъ просто. Оказывается, что сгущающія 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. А если это такъ, то зажиганіе водорода подъ вліяніемъ губчатой платины, объясняется тѣмъ, что водородъ и кислородъ воздуха вступаютъ не въ видѣ молекулъ, а въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ.

Вышеупомянутая способность платины была утилизирована для устройства „водороднаго огнива". Приборъ этотъ состоитъ изъ стекляннаго цилиндра A (Гер. 16), въ который опускается стеклянный колоколъ B, снизу открытый, а сверху снабженный краномъ. Внутри этого колокола подвѣшивается кусокъ цинка, а въ пространство между стѣнками цилиндра и колокола наливается сѣрная кислота. Кислота будетъ сжимать газъ, находящійся въ колоколѣ. Если открыть кранъ этого колокола, то газъ будетъ выходить, а сѣрная кислота будетъ заступать его мѣсто и тогда придетъ въ соприкосновеніе съ цинкомъ, вытѣснитъ водородъ, и онъ будетъ выходить черезъ кранъ. Если кранъ закрыть, то выдѣляющійся водородъ увеличитъ давленіе въ колоколѣ и черезъ это вытѣснитъ опять кислоту въ пространство между стѣнками цилиндра и колокола. Такимъ образомъ, открывая и закрывая кранъ, можно по произволу прекращать или возобновлять дѣйствіе сѣрной кислоты на цинкъ, и, слѣд., имѣть всегда струю водорода. Если теперь

Гер. 16.



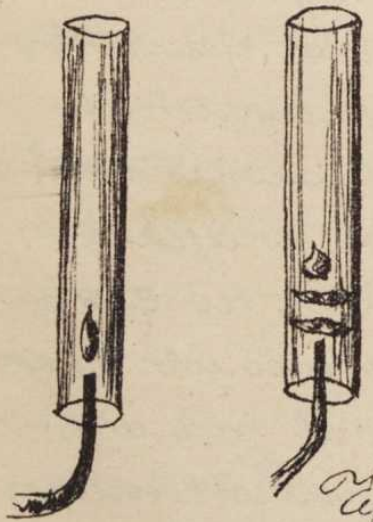
передъ этою струею помѣстить кусокъ губчатой платины, то водородъ воспламенится, и такимъ образомъ водородное огниво дастъ струю воспламеняющагося водорода. Неудобство этого прибора состоитъ въ томъ, что платина скоро портится и потому требуется постоянное подновленіе ея; для этого ее прокаливаютъ или кипятятъ въ азотной кислотѣ, которая на платину не дѣйствуетъ, а нечистоты ихъ удаляетъ. — Будучи съ горючимъ, водородъ не поддерживаетъ горѣнія. Если зажженную свѣчу ввести въ опрокинутый цилиндръ, наполненный водородомъ, то водородъ загорится, свѣча же въ глубинѣ цилиндра погаснетъ (Чер. 17); при обратномъ движеніи, проходя черезъ горящій водородъ и отверстія цилиндра, она вновь загорится.



Чер. 17.

— Водородъ, зажженный при выходѣ изъ снаряда, горитъ спокойно, но смѣшанный съ кислородомъ или воздухомъ даетъ сильный взрывъ. Это объясняется тѣмъ, что, будучи зажженна въ какомъ нибудь мѣстѣ, эта смѣсь выдѣляетъ массу тепла, которое моментально передается сосѣднимъ частицамъ смѣси, и горѣніе быстро прохо-

фитъ черезъ весь сосудъ, происходитъ моментальное соединеніе водорода съ кислородомъ, слѣдствіемъ чего и является взрывъ. Въ описанномъ уже нами опытѣ Гей-Люссака (стр. 44) взрывъ смѣси водорода съ кислородомъ не сопровождался шумомъ, но это происходило отъ того, что смѣсь находилась подъ очень малымъ давленіемъ; при обыкновенномъ-же давленіи этотъ взрывъ сопровождается очень сильнымъ звукомъ. Эта смѣсь называется „громучимъ газомъ". Взрывчатою способностью громучаго газа объясняется одно интересное явленіе, извѣстное подъ названіемъ „химической гармоніи." Оно состоитъ въ слѣдующемъ. Если пламя водорода, выходящаго изъ очень тонкаго отверстія, окружить стеклянной трубкой (Гр. 18), то получается звукъ, интенсивность котораго мѣняется въ зависимости отъ длины трубки; высота-же находится отчасти въ зависимости отъ величины пламени. Если обратимъ вниманіе на строеніе пламени въ то время, когда труба звучитъ, то увидимъ, что оно является раздѣленнымъ на горизонтальныя зоны.



Гр. 18.

Исходя изъ этого, мы даемъ слѣдующее объясненіе происхожденія звука. – Пламя водорода, не окруженное стеклянной трубкой, горитъ спокойно. Но когда мы окружаемъ его трубкой, то въ этой послѣдней сильно увеличивается тяга, такъ увеличивается, что производитъ часто даже задуваніе пламени; тяга эта какъ-бы стремится оторвать пламя, въ чемъ до нѣкоторой степени и успѣваетъ. Но тогда воздухъ имѣетъ возможность смѣшаться съ частью водорода раньше, чѣмъ послѣдній достигнетъ пламени, и образовавшійся такимъ образомъ 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 слѣдующихъ одинъ за другимъ взрывовъ, производитъ звуковое явленіе.

Кислородъ.

Хим. зн. – O Ат. вѣсъ = 16.

Кислородъ (Oxygenium) есть самый распространенный на землѣ элементъ. Онъ находит-

ея въ свободномъ состояніи, хотя и въ смѣси съ азотомъ, въ воздухѣ, 100 частей котораго содержатъ около 23 вѣсов. частей кислорода, а въ соединеніи съ водородомъ 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 кислорода. Такъ какъ кислородъ находится въ громадномъ количествѣ и притомъ въ свободномъ состояніи въ воздухѣ, то казалось-бы всего ближе и получать его изъ этого послѣдняго. Но это полученіе оказывается сопряженнымъ съ большими затрудненіями, состоящими въ томъ, что нельзя прямо удалить одинъ азотъ изъ смѣси его съ кислородомъ. Азотъ представляетъ собою элементъ крайне индифферентный, не имѣющій стремленія ни съ однимъ изъ веществъ легко и прямо соединяться, между тѣмъ какъ энергія сродства кислорода весьма велика; вслѣдствіе этого при всѣхъ попыткахъ перевести азотъ въ какое-либо химическое соединеніе, азотъ остается свободнымъ, а кислородъ связывается. Самъ-же азотъ и соединяется прямо съ нѣкоторыми веществами, напр. съ бромомъ, то эти вещества въ то-же время соединяются и съ

хлорофомъ.

Въ виду сказаннаго приходится для добыванія кислорода прибѣгать къ его соединеніямъ; но и не всѣ соединенія оказываются удобными для этого. Такъ, изъ воды можно получить кислородъ путемъ электролиза, но въ силу большого сродства его къ водороду, этотъ способъ также не оказывается удобнымъ. - Для добыванія кислорода пользуются такими его соединеніями, въ которыхъ кислородъ связанъ не особенно крѣпко, соединеніями, содержащими избытокъ кислорода. Одинъ изъ самыхъ обычныхъ путей, не самый дешевый, но самый удобный, состоитъ въ нагрѣваніи одного вещества - бертолетовой или хлорновато-каліевой соли.

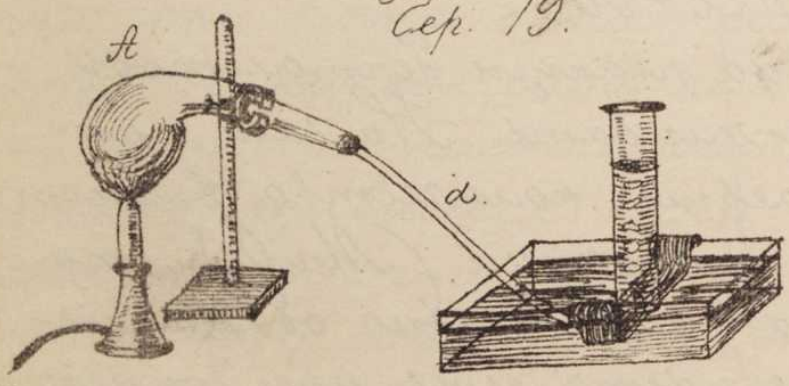
Бертолетова соль ($KClO_3$) есть сложное тѣло, имѣющее видъ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ кристалловъ; она содержитъ избытокъ кислорода, и, разлагаясь при нагрѣваніи, выдѣляетъ его, переходя сама въ соединеніе калія съ хлоромъ - хлористый калій (KCl)

$$KClO_3 = KCl + 3O.$$

Для успѣшнаго хода реакціи бертолетову соль надо сильно накаливать. Но если прибавимъ къ ней небольшое количество вещества, назыв. перекисью марганца (MnO_2), то выдѣленіе кислорода значительно облегчается, причемъ реакція идетъ уже при гораздо меньшей температурѣ. Усиленіе реакціи

благодаря примѣси MnO_2 объясняется такъ-же, какъ усиленіе выдѣленія изъ воды водорода цинкомъ отъ прибавки кислоты, а именно: сочетаніемъ двухъ реакцій. – Сколько мы прибавимъ MnO_2 въ началѣ реакціи, столько-же заполучимъ ее и по окончаніи реакціи, такъ что MnO_2 дѣйствуетъ здѣсь какъ будто лишь своимъ присутствіемъ. Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ такъ называемыми реакціями „по соприкосновенію" или „контактными" реакціями. Эти реакціи объясняются притокомъ посторонней энергіи, посторонняго сродства. Такъ, въ данномъ случаѣ имѣемъ слѣдующее. Марганецъ даетъ съ кислородомъ 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 кислорода. Перекись марганца MnO_2 имѣетъ стремленіе поглотить кислородъ, чтобы образовать это соединеніе; она какъ-бы побуждаетъ бертолетову соль выдѣлить необходимое для нея это количество кислорода. Стремленіе это прибав-

Сер. 19.



ляется къ реакціи произвольнаго разложенія бертолетовой соли, чѣмъ и облегчается значительно это разложеніе.

Добываніе кислорода по этому способу обыкновенно совершается въ приборѣ, состоящемъ изъ реторты A (Фиг. 19.), въ которой помѣщается $KClO_3$ въ смѣси съ MnO_2; смѣсь нагрѣвается, а выдѣляющійся кислородъ проводится по трубкѣ a 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, какъ напр., добываніе кислорода при помощи хлорной мѣди. Всѣхъ этихъ способовъ мы разбирать не будемъ, а укажемъ еще лишь на слѣдующій.

Перекись марганца (MnO_2) - весьма дешевый продуктъ, встрѣчающійся въ природѣ во многихъ мѣстахъ въ видѣ минерала „пиролюзита". Эта MnO_2 при накаливаніи разлагается, выдѣляя часть кислорода и превращаясь въ „магнитную окись" (Mn_3O_4)

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

Эта реакція требуетъ сильнаго накаливанія (до мѣднокраснаго каленія); но можно температуру понизить, смѣшавъ MnO_2 съ сѣрной кислотой. Тогда реакція пойдетъ уже нѣсколько иначе:

$$2MnO_2 + 2SH_2O_4 = 2SMnO_4 + 2H_2O + O_2$$

и продуктами ея являются сернокислая марганцовая соль ($MnSO_4$), вода и кислородъ.

Свойства кислорода.

Кислородъ есть газъ безцвѣтный, не имѣющій ни запаха, ни вкуса. Плотность его по отношенію къ воздуху = 1,106, а по отношенію къ водороду = 16. Также, какъ и водородъ, онъ долгое время считался постояннымъ газомъ, но и онъ при одновременномъ пользованіи обоими факторами - давленіемъ и охлажденіемъ, былъ сгущенъ въ жидкость, и при этомъ, такъ какъ онъ сгущается легче водорода, то его и удалось лучше наблюдать въ сжиженномъ состояніи.

Приведемъ здѣсь кстати точки кипѣнія трехъ газовъ: H, O и N въ жидкомъ состояніи.

Названія	При атм. дав.	Въ пустотѣ
O	$-181°$	$-198°$
N	$-194,4°$	$-213°$
H	$-243,5°$	?

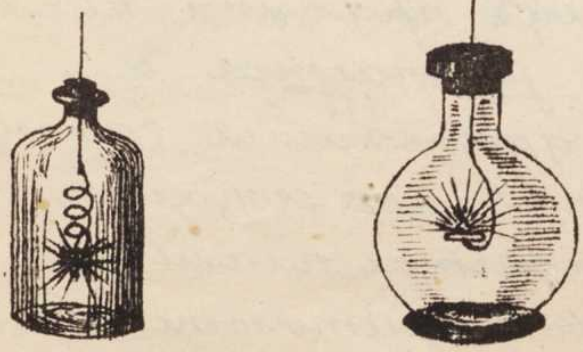
Изъ этихъ примѣровъ видимъ, что точка кипѣнія ожиженныхъ газовъ вообще тѣмъ ниже, чѣмъ трудно газъ сгущается въ жидкость и чѣмъ менѣе давленіе. Точка кипѣнія водорода въ пустотѣ еще не опредѣлена, но судя потому, что она должна быть еще

ниже (-243,5°), можно предположить, что она очень недалека отъ теоретическаго числа температуры абсолютнаго нуля (-276°).

— Какъ большая часть трудносгущаемыхъ въ жидкость газовъ, кислородъ мало растворимъ въ водѣ и другихъ жидкостяхъ: при обыкнов. температурѣ 100 объемовъ воды растворяютъ около 3-хъ об. кислорода.

Что касается до химическихъ свойствъ кислорода, то самое выдающееся - это способность поддерживать горѣніе, основанная на томъ, что кислородъ представляетъ собою весьма энергичный элементъ и способенъ соединяться со всѣми элементами, за исключеніемъ фтора. Часто это соединеніе составляетъ такую быструю химическую реакцію, что сопровождается отдѣленіемъ большого количества тепла и свѣта; происходитъ явленіе горѣнія. Покажемъ способность кислорода поддерживать горѣніе на опытѣ.

Гер. 20.



Въ стклянку, наполненную хлороформъ (Гер. 20.), опустимъ уголь, прикрѣпленный къ проволокѣ и предварительно накаленный въ пламени горѣлки.

На воздухѣ онъ только тлѣетъ, но въ атмосферѣ кислорода онъ весьма быстро раскаляется и горитъ, причемъ уже появляется нѣчто вродѣ пламени. Точно также едва тлѣющая на воздухѣ лучина, внесенная въ атмосферу кислорода, тотчасъ-же загорается яркимъ пламенемъ, чѣмъ обыкновенно и пользуются для обнаруженія присутствія свободнаго кислорода.

Если опустить въ стклянку, наполненную кислородомъ, кусокъ зажженной сѣры, положенной въ маленькую гашечку, прикрѣпленную на проволокѣ (Гер. 20.), то сѣра, горѣвшая на воздухѣ весьма слабымъ голубоватымъ пламенемъ, загорается въ кислородѣ гораздо большимъ пламенемъ фіолетоваго цвѣта.

Желѣзо или сталь не горитъ въ воздухѣ, но въ кислородѣ легко сжечь раскаленную стальную пружину. Чтобы накалить пружину, къ концу ея прикрѣпляютъ кусокъ трута, который зажигаютъ, и тогда пружину опускаютъ въ сосудъ съ кислородомъ. Горящій трутъ накаливаетъ конецъ пружины, накаленная часть пружины загорается и при этомъ накаливаетъ дальнѣйшія части пружины, такъ что вся пружина сгораетъ. Горѣніе это не сопровождается пламенемъ, но отъ горящей пружины разлетаются во всѣ стороны раскаленныя искры.

Для того, чтобы произошло горѣніе, нѣтъ надобности вносить эти тѣла непремѣнно въ атмосферу кислорода или воздуха: горѣніе можетъ происходить и во всякой другой средѣ, конечно, съ меньшей энергіей, лишь-бы былъ кислородъ и тѣло, способное энергично соединяться съ нимъ. Такъ напримѣръ, можно заставить горѣть фосфоръ подъ водой; для этого въ стаканъ, наполненный горячей водой кладутъ кусокъ фосфора. Самъ затѣмъ въ этотъ стаканъ опустить газоотводную трубку газометра, наполненнаго кислородомъ, и пустить струю кислорода, то какъ только пузырьки кислорода коснутся фосфора, произойдетъ горѣніе, при чемъ ясно будетъ видно пламя.

Остановимся теперь на процессѣ горѣнія. Собственно, горѣніемъ 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 необходимаго условія для горѣнія въ обширномъ смыслѣ этого слова,— горѣніе можетъ наблюдаться и при соединеніи другихъ тѣлъ между собою, такъ напр. металлы горятъ въ парахъ серы, въ хлорѣ. Но такъ какъ соединеніе съ кис-

хлороформъ есть самый распространенный и чаще всего встрѣчающійся видъ горѣнія, то слово „горѣніе" понимается обыкновенно въ смыслѣ соединенія тѣлъ съ кислородомъ.

Какъ мы уже видѣли, въ чистомъ кислородѣ горѣніе идетъ гораздо быстрѣе и сопровождается болѣе яркимъ пламенемъ, чѣмъ горѣніе на воздухѣ. Чтобы понять, почему въ чистомъ кислородѣ горѣніе идетъ быстрѣе, надо только припомнить, что воздухъ есть кислородъ, разбавленный азотомъ такъ, что на 1об. кислорода приходится около 4-хъ объемовъ азота, а потому къ поверхности горящаго тѣла при горѣніи въ воздухѣ притекаетъ меньшее количество чистаго кислорода; отсюда понятно, что горѣніе въ воздухѣ идетъ медленнѣе. — Что-же касается до большей яркости пламени, то причина этому уже другая. Всѣ тѣла при достаточномъ нагрѣваніи 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 температуры свѣтъ усиливается и приблизительно при 700° получается бѣлый свѣтъ болѣе энергичное; оказывается, что къ краснымъ лучамъ здѣсь примѣшаны уже лучи и съ меньшею дли-

ною волны. Наконецъ при 1000° получается полный спектръ, за исключеніемъ голубыхъ и фіолетовыхъ лучей. Такимъ образомъ, съ повышеніемъ температуры получается наибольшая яркость пламени, и 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.

Какъ опредѣлить температуру горящаго тѣла? Разсмотримъ для примѣра горѣніе сѣры въ кислородѣ и въ воздухѣ.

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

$$S + 2O = SO_2 ,$$

подставляя въ которую атомные вѣса, находимъ ($32 + 32 = 64$), что изъ 32 гр. сѣры получается 64 гр. сѣрнистаго ангидрида, или изъ 1 гр. сѣры получается 2 гр. сѣрнистаго ангидрида. Слѣдов., при горѣніи сѣры въ кислородѣ развиваемое ею тепло передается только сѣрнистому ангидриду и, слѣдов., если мы опре-

другимъ опытомъ теплоемкость этого послѣдняго, то уже легко вычислимъ на сколько градусовъ нагрѣется сѣрнистый ангидридъ, слѣдов. опредѣлимъ температуру горѣнія сѣры. Теплоемкость сѣрнистаго ангидрида = 0,15; т. е. для нагрѣванія 1 гр. этого вещества на 1° С требуется 0,15 калорій; для нагрѣванія 2-хъ грам. наф., слѣдоват., 0,3 калорій. Но такъ какъ при горѣніи сѣры развивается 2250 калорій, то, слѣдов, температура пламени сѣры въ кислородѣ можетъ быть равна 2250 : 0,3 или 7258°.

Когда сѣра горитъ въ воздухѣ, то тогда каждый граммъ кислорода, притекающій къ горящей сѣрѣ, приноситъ съ собой еще 3,4 грамма азота, потому что въ воздухѣ на 23 вѣс. части кислорода приходится 77 частей азота. Азотъ не принимаетъ участія въ горѣніи, но тепло онъ отнимаетъ, и, слѣдов, тепло, развиваемое горящей сѣрой, будетъ передаваться и сѣрнистому ангидриду, и азоту, а, слѣд., и температура при горѣніи сѣры въ воздухѣ должна быть ниже. Чтобы опредѣлить ее, мы должны прежде опредѣлить теплоемкость азота; такъ какъ она равна 0,24, то, слѣдов, для нагрѣванія 3,4 гр. азота на 1° С требуется 3,4. 0,24 = 0,83 калорій. Слѣдов, температура пламени

будетъ равна 2250 : (0,31 + 0,83) = 2250 : 1,14 или 1974° Ц.

Такимъ образомъ высшая температура пламени горящей въ воздухѣ сѣры равняется 1974° Ц. Но это-теоретическая, максимальная температура; въ дѣйствительности она гораздо меньше, такъ какъ теплота горѣнія передается не только сѣрнистому ангидриду и азоту, но и воздуху, подставкѣ, окружающимъ предметамъ и. т. п.

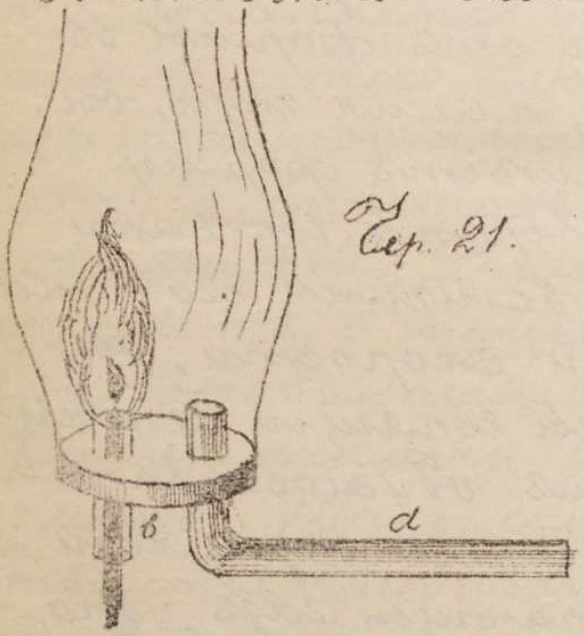
Между явленіями, сопровождающими горѣніе нѣкоторыхъ тѣлъ въ воздухѣ, обращаетъ на себя вниманіе явленіе пламени. Въ опытахъ, которыми иллюстрировалось горѣніе, мы видѣли, что въ томъ случаѣ, когда горитъ уголь, горѣніе происходитъ на самомъ горящемъ веществѣ, и пламени не замѣчается; когда-же горитъ сѣра, то горѣніе совершается на нѣкоторомъ разстояніи отъ горящаго вещества и сопровождается пламенемъ. Появленіе пламени зависитъ отъ способности горящаго тѣла переходить при температурѣ горѣнія въ пары или газы. Такъ, уголь для того, чтобы перейти въ парообразное состояніе требуетъ очень высокой температуры, и только недавно опредѣлена точка этого перехода, а именно 3500°. Другія тѣла требуютъ для

этого гораздо меньшей температуры. Напр., сера уже при 450° обращается въ пары, и когда мы зажигаемъ ее, то развивается температура достаточная для того, чтобы она обратилась въ паробразное состояніе. При температурѣ горѣнія огни тѣла, какъ напр., сера, фосфоръ, натрій переходятъ въ пары, другіе-же, какъ напр, дерево разлагаются на вещества газообразныя. Горѣніе паровъ и газовъ и образуетъ пламя, а 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. Дальше мы покажемъ это на опытѣ, а теперь скажемъ нѣсколько словъ относительно формы пламени. Форма пламени зависитъ отъ разныхъ 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. Действительно, при очень медленномъ притокѣ газа форма пламени очень близко приближается къ формѣ шара, что можно видѣть, закрывая почти 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 главная причина - пламя развиваетъ высокую температуру, окружающій воздухъ нагрѣвается, и въ силу того, что онъ становится легче, образуется тяга вокругъ пламени, удлиняющая это послѣднее. - Форма пламени зависитъ также отъ формы выходного отверстія (напр., пламя газа, выходящаго изъ горѣлки, имѣетъ форму лопатки потому, что отверстіе горѣлки имѣетъ форму щели) и величины его; она зависитъ также отъ той скорости, съ которой притекаютъ газы горящій и сжигающій, такъ какъ этимъ обусловливается преобладаніе того или другого газа; если быстро притекаетъ сжигающій газъ, то пламя удаляется отъ отверстія и длина его увеличивается. - Эта относительная скорость и дѣлаетъ выраженіе, что въ газѣ 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 дѣлается такимъ образомъ: берется обыкновенное ламповое стекло (Чер. 21), закрытое внизу пробкой съ проткнутыми сквозь нее трубками; одна трубка стеклянная a, соединяющаяся посредствомъ каучуковой трубки съ газометромъ, содержащимъ свѣтильный газъ; другая - широкая, мѣдная b, открытая съ обоихъ концовъ и выходящая прямо на воздухъ. Установивши приборъ такимъ образомъ, впускаютъ газъ въ трубку a и зажигаютъ его; получается обыкновенное



Чер. 21.

пламя, которое получается при горѣніи свѣтильнаго газа въ воздухѣ. Если закроемъ верхнее отверстіе ламноваго стекла металлической сѣткой и будемъ открывать все болѣе и болѣе кранъ газометра со свѣтильнымъ газомъ, то вскорѣ наступитъ моментъ, когда свѣтильный газъ будетъ притекать сильнѣе, чѣмъ воздухъ, и мы замѣтимъ, что при постепенномъ притокѣ газа пламя поворачивается, конусъ какъ-бы изворачивается на изнанку, и наконецъ сядетъ на трубку, проводящую воздухъ, что указываетъ на то, что горитъ уже воздухъ въ свѣтильномъ газѣ. Чтобы показать, что внутри ламноваго стекла находится теперь свѣтильный газъ, поднесемъ къ закрытому сѣткой верхнему концу стекла горящее тѣло; выходящій черезъ сѣтку газъ воспламенится, и мы получимъ такимъ образомъ пламя надъ стекломъ. — Наконецъ можно показать, что внутри пламени находится пространство, наполненное негорящимъ газомъ; для этого зажженную лучину проводимъ въ трубку b, и замѣтимъ тогда одно пламя внутри другого. Это ясно показываетъ, что собственно горѣніе въ пламени происходитъ не во всей массѣ, а только въ томъ мѣстѣ, гдѣ прикасаются свѣтильный газъ и воздухъ, т. е. на поверхности

конуса изъ свѣтильнаго газа и обнимаетъ собою слой небольшой сравнительно толщины. – Очевидно, что температура будетъ выше всего въ той части пламени, гдѣ собственно происходитъ реакція соединенія, т. е. на поверхности пламени; внутренняя-же часть должна имѣть во всякомъ случаѣ гораздо низшую температуру, такъ какъ повышеніе ея здѣсь зависитъ лишь отъ лучистой теплоты. Это видно изъ слѣдующаго опыта. – Возьмемъ обыкновенную газовую горѣлку и надѣнемъ на нее колпачекъ – конусообразное расширеніе, затянутое сѣткой – для того, чтобы получилось болѣе широкое пламя. Если насыпемъ на сѣтку пороху, пустимъ сильную струю газа и зажжемъ его надъ сѣткой, то замѣтимъ, что порохъ не загорится, хотя и будетъ окруженъ со всѣхъ сторонъ пламенемъ, и загорится онъ только тогда, когда мы уменьшимъ притокъ газа настолько, что пламя будетъ почти соприкасаться съ порохомъ. – Это – хорошая иллюстрація строенія пламени.

Соединеніе съ кислородомъ, горѣніе не всегда сопровождается выдѣленіемъ свѣта. Это зависитъ отъ двухъ причинъ: первая – соединяющееся тѣло слишкомъ мало выдѣляетъ тепла, на столько мало, что продукты горѣнія не могутъ раскалиться до

появленія свѣта (напр. ртуть, олово, свинецъ); вторая причина заключается въ томъ, что хотя данное тѣло и выдѣляетъ много тепла, но процессъ соединенія его съ кислородомъ идетъ настолько медленно, что развивающееся тепло успѣваетъ передаваться атмосферѣ, подставкѣ, окружающимъ тѣламъ. Такія реакціи медленнаго соединенія тѣлъ съ кислородомъ, назыв. „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 температурѣ 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 одною составною частью гемоглобиномъ молекулярное соединеніе, т. е. такое соединеніе, въ которомъ кисло-

роф лишь присоединяясь къ тѣлу, почему соединенія это и являются крайне непрочными. Въ видѣ этого непрочнаго соединенія кислородъ и разносится по всему организму, и настоящее горѣніе происходитъ уже въ волосныхъ сосудахъ, причемъ 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 кислородомъ и по цвѣту отличается отъ свободнаго гемоглобина: оно ярко-краснаго цвѣта, тогда какъ гемоглобинъ-бураго, и этимъ объясняется различіе между артеріальной и венозной кровью.

– Въ природѣ при посредствѣ воздуха совершается бездна такихъ медленныхъ процессовъ окисленія. Къ этому способны, напр., умершіе организмы, которые гніютъ и истлѣваютъ. И здѣсь окисленіе не совершается непосредственно: посредниками этого процесса здѣсь являются низшіе организмы, споры которыхъ, попадая въ тѣло изъ воздуха, развиваются въ немъ очень быстро и уже своимъ жизненнымъ процессомъ, процессомъ дыханія, который происходитъ у нихъ такъ-же, какъ и у высшихъ организмовъ, но только гораздо быстрѣе,

производятъ окисленіе тѣла. Нѣкоторые изъ микроорганизмовъ отличаются особенной быстротой окисленія; таковы, напр., плѣсень.

Тлѣніе вообще совершается довольно быстро, но иногда при благопріятныхъ условіяхъ быстрота эта такъ увеличивается, что ведетъ къ значительному повышенію температуры. Такъ, всякій знаетъ, что навозъ внутри всегда теплый при всякой наружной температурѣ, на чемъ и основано отопленіе парниковъ; это обстоятельство объясняется тѣмъ, что во 1-хъ) въ навозѣ есть всѣ условія для развитія микроорганизмовъ: онъ рыхлъ и, благодаря этому, воздухъ свободно притекаетъ внутрь его, и во 2-хъ) развивающееся внутри навоза тепло не передается наружу, а остается внутри, чѣмъ 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, которыя мы считаемъ сухими, т. е. не содержащими капельно-жидкой воды, также подвержаются 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 медленнѣе и тепла 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 температуры, что тѣло воспламенится. Чаще всего это наблюдается на сѣнѣ, которое самовозгарается. Объясненіе этого самовозгаранія лежитъ въ строеніи сѣна. На поверхности оно окисляется очень мало и развивающееся при этомъ тепло передаётся окружающему воздуху; но внутри сѣна, вслѣдствіе его рыхлости, находится достаточное количество воздуха и кромѣ того тепло не можетъ уноситься изъ массы сѣна, а остается внутри его. Если окисленіе идетъ достаточно быстро, для чего необходима влажность, то имѣются всѣ условія для самовозгаранія: при начавшемся процессѣ окисленія развивается тепло, отчего произойдетъ небольшое повышеніе температуры; при повышеніи температуры усилится процессъ окисленія, количество разви-

самой теплоты также увеличится, температура будет постепенно повышаться и может достигнуть той степени, которая необходима для горѣнія. Это такое объясненіе вѣрно, видно изъ того, что горѣніе очень всегда начинается извнутри.- Подобнымъ-же образомъ можетъ быть объяснено и самовозгараніе, происходящее довольно часто въ кучахъ угольной пыли, которая скапливается обыкновенно около каменноугольныхъ шахтъ. Здѣсь самовозгоранію помогаетъ еще соѣержаніе въ углѣ колчедана, который при добываніи угля являются со свѣжимъ изломомъ и потому окисляется очень быстро.

Вообще медленныя окисленія играютъ большую роль въ природѣ; такъ, основы всей органической жизни заключаются въ этомъ медленномъ окисленіи-дыханіи. И это громадное значеніе процессовъ окисленія и главнаго фактора ихъ-кислорода объясняетъ намъ отчасти громадное количество этого элемента, находящагося въ природѣ. Кислородъ-самый распространенный элементъ: вода на 8/9 состоитъ изъ кислорода, горныя породы содержатъ около 1/2 по вѣсу его и, не смотря на его способность легко соединяться съ другими элементами, болѣе милліона милліардовъ килограммъ находится его еще свободнымъ.

Озонъ.
O_3.

Кромѣ своего обыкновеннаго состоянія кислородъ извѣстенъ еще въ одной модификаціи, въ видѣ озона. Озонъ не представляетъ собою какого-либо соединенія кислорода, это-тотъ-же кислородъ, но только съ другими свойствами, находящимися въ зависимости отъ того, что частица озона состоитъ изъ трехъ атомовъ, а не изъ двухъ. Такое видоизмѣненіе какого-либо простого тѣла, которое имѣетъ измѣненныя свойства, оставаясь однако тѣмъ-же элементомъ, съ тѣмъ-же элементарнымъ составомъ, носитъ въ химіи названіе „аллотропической модификаціи."

Въ физикѣ давно уже было извѣстно, что при движеніи электрической машины, когда электричество распространяется въ воздухѣ, бываетъ особый характерный запахъ.; запахъ этотъ оказался принадлежащимъ озону, который получается въ данномъ случаѣ отъ дѣйствія электричества на кислородъ воздуха.

Въ 1840 году Шёнбейнъ удалъ

свойства озона, при чемъ указалъ на самое характерное его свойство, а именно: на способность его окислять многія вещества, дѣйствуя при этомъ такъ-же, какъ и обыкновенный кислородъ, но только съ гораздо большею энергіею; такъ многія тѣла, не соединяющіяся съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ, какъ напримѣръ, серебро, ртуть легко окисляются озономъ. Это болѣе энергичное дѣйствіе озона и объясняетъ его названіе „активный кислородъ." Съ другой стороны Шёнебейнъ указалъ еще на способность озона переходить въ обыкновенный кислородъ при нагрѣваніи его до 250°, и это обстоятельство въ связи съ тѣмъ фактомъ, что кислородъ при пропусканіи черезъ него электрическихъ искръ даетъ озонъ, приводитъ насъ къ заключенію, что озонъ есть тотъ-же самый кислородъ, только съ особенными свойствами или въ особенномъ состояніи

Разсмотримъ условія, при которыхъ кислородъ переходитъ въ озонъ. Одно изъ условій - это вліяніе электрическаго разряда, и въ особенности разряда тихаго, темнаго; это болѣе сильное дѣйствіе тихаго разряда обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что при ти-

холмъ разрядъ нѣтъ замѣтнаго повышенія температуры, которое разлагало бы получаемый озонъ. - Другое условіе образованія озона - это процессъ медленнаго окисленія, при чемъ одна часть кислорода идетъ на окисленіе вещества, другая же переходитъ въ озонъ. - Наконецъ, озонъ можно получить и химическимъ путемъ изъ нѣкоторыхъ веществъ, богатыхъ кислородомъ; такъ, нѣкоторыя перекиси при дѣйствіи кислотъ выдѣляютъ озонъ. Но замѣтимъ, что ни при одномъ изъ этихъ условій полученія озона сполна превратить кислородъ въ озонъ нельзя, и это обстоятельство зависитъ отъ того, что озонъ - непроченъ, а легко переходитъ въ кислородъ. Впрочемъ, Отерейю удалось получить и чистый озонъ путемъ сгущенія кислорода, сильно озонизированнаго; озонъ получился при этомъ въ видѣ жидкости густого темносинаго цвѣта. При разложеніи воды фторомъ также получается озонъ въ сильно концентрированномъ состояніи, но газообразный; цвѣтъ его также оказался синимъ. Эти два факта даютъ намъ объясненіе синяго цвѣта неба, который въ физикѣ очень неудовлетвори-

тельно объясняется, какъ свѣтовой эффектъ. Но для насъ станетъ понятна причина этого синяго цвѣта, если мы примемъ во вниманіе съ одной стороны, что озонъ всегда находится въ атмосферѣ, а съ другой, что цвѣтъ газообразнаго озона - синій.

Обратимся теперь къ способамъ добыванія озона, остановившись преимущественно на реакціи, по которой можно обнаружить присутствіе озона.

Мы знаемъ уже, что озонъ сильнѣе кислорода окисляетъ многія вещества. Къ такимъ веществамъ между прочимъ принадлежитъ и іодистый калій KJ, бѣлое, растворимое въ водѣ, солеобразное вещество. Обыкновенный кислородъ на KJ не дѣйствуетъ, но озонъ въ присутствіи воды разлагаетъ его, выдѣляя свободный іодъ, а калій получается соединенный съ кислородомъ въ видѣ ѣдкаго кали, которое остается въ водномъ растворѣ.

$$2KJ + H_2O + O_3 = 2KHO + J_2 + O_2.$$

Этой реакціей, въ связи съ способностью свободнаго іода давать съ крахмаломъ густое синее окрашиваніе, и пользуются для обнаруженія присутствія озона. Для этой цѣли приготовляютъ смѣсь

KJ и крахмала и этою смѣсью покрываютъ полоски бумаги. Сами такую бумажку, называемую „озоноскопической", подвергнемъ дѣйствію даже весьма небольшого количества озона, то, выдѣлившійся подъ дѣйствіемъ послѣдняго свободный іодъ, тотчасъ-же дастъ съ крахмаломъ синее окрашиваніе; это окрашиваніе и будетъ служить признакомъ присутствія озона. Степень или густота окрашиванія озоноскопической бумажки зависитъ отъ количества присутствующаго озона, и, слѣдовательно, 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.

Что реакція воздѣйствія озона на іодистый калій идетъ именно такъ, какъ мы выше написали, т. е. съ образованіемъ ѣдкаго кали KHO, можно убѣдиться изъ слѣдующаго опыта.

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 въ данномъ случаѣ проявитъ себя уже не J, а образующееся KHO, отъ котораго лакмусовая бумажка покраснѣетъ.

Способы добыванія озона.

1 способъ. Озонъ можно получить химическимъ путемъ изъ нѣкоторыхъ веществъ, богатыхъ кислородомъ, напр. изъ перекисей. Такъ, если взять перекись барія (BaO_2) и дѣйствовать на нее крѣпкою сѣрною кислотою при низкой температурѣ, то выдѣляющійся при этомъ кислородъ содержитъ въ себѣ озонъ и притомъ въ гораздо большемъ количествѣ, чѣмъ озонизированный кислородъ, получающійся при пропусканіи черезъ кислородъ электрическихъ искръ.

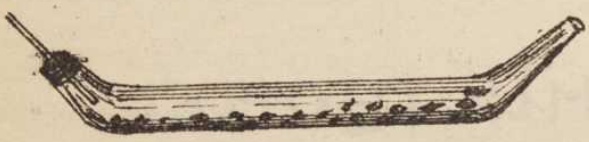
$$3BaO_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 3H_2O + O_3.$$

Для полученія озона можно также разлагать сѣрною кислотою и марганцово-каліевую соль $KMnO_4$.

2 способъ. Для полученія озона путемъ процесса медленнаго окисленія

выбираютъ обыкновенно вещество, легко окисляющееся, напр. фосфоръ. Какъ мы уже видѣли, для того, чтобы окисленіе шло успѣшнѣе, необходимо присутствіе влажности. Поэтому добываніе озона производятъ такимъ образомъ: берутъ широкую стеклянную трубку (Чер. 22.) и

Чер. 22.

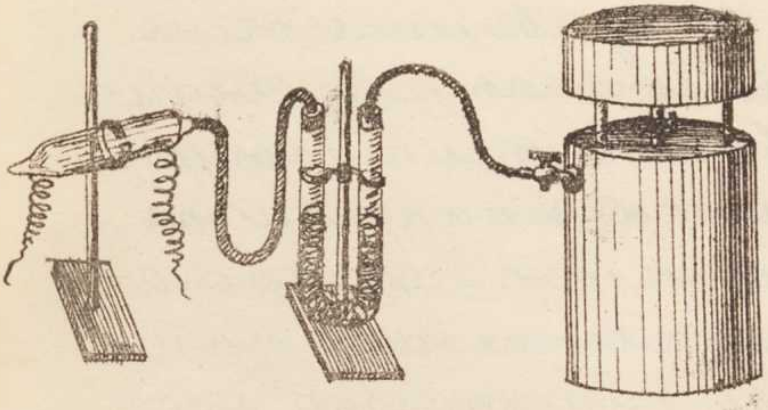


въ нее кладутъ куски фосфора такимъ образомъ, чтобы они не касались другъ друга, и, слѣдов., чтобы отдѣляющееся при окисленіи фосфора тепло не скоплялось. Фосфоръ покрываютъ до половины водой, а затѣмъ черезъ трубку пропускаютъ кислородъ. Фосфоръ, медленно окисляясь, беретъ необходимое для этого окисленія количество кислорода, остальное же количество послѣдняго озонизируется.

3-ій способъ. Самый простой и самый лучшій способъ полученія озонизированнаго кислорода - это способъ, основанный на вліяніи тихаго разряда электричества на кислородъ. Устроено много приборовъ для озонизированія кислорода по этому способу. Изъ нихъ мы опишемъ приборъ фонъ-Бабо, одинъ изъ первыхъ устроенныхъ для этой цѣли.

Прибор этот состоит в следующем: берется система длинных тонкостенных стеклянных трубок, запаянных с одного конца (Сер. 23.); в каждую такую трубку вкладывается тонкая медная или платиновая проволока таким образом, чтобы конец ея выходил из трубки, после чего этот конец трубки запаивают. Систему таких трубок располагают таким образом, чтобы половина их открытых концов, из которых выходят проволоки, была обращена в одну сторону, а другая половина - в другую, и затем помещают в общую стеклянную трубку; концы проволок соединяются в два проводника, которые и выходят по концам этой общей трубки. Проводники эти соединяют с катушкой Рулькорфа, а через широкую стеклянную трубку пропускают кислород, который и озонизируется.

Сер. 23.



Свойства и состав озона. Озон

представляетъ собою газъ безцвѣтный съ характернымъ запахомъ. Уд. вѣсъ его = 24 (H = 1). Въ чистой водѣ онъ нѣсколько растворяется, причемъ большая часть его переходитъ при этомъ въ кислородъ.

Въ химическомъ отношеніи, какъ мы уже говорили выше, озонъ оказывается очень энергичнымъ: онъ способенъ прямо соединяться при обыкновенной температурѣ съ такими тѣлами, какъ напримѣръ, съ серебромъ, ртутью и т. п., съ которыми кислородъ соединяется или при высокой температурѣ или только косвеннымъ путемъ.

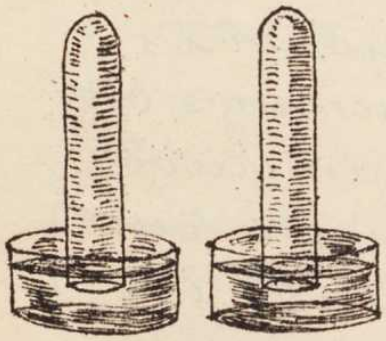
Результатомъ всѣхъ этихъ реакцій получаются кислородныя соединенія; это обстоятельство указываетъ на то, что озонъ не есть самостоятельный элементъ, а лишь кислородъ въ особомъ состояніи.

Подтвержденіемъ этому служитъ тотъ фактъ, что озонъ можетъ быть полученъ дѣйствіемъ тихаго разряда электричества изъ кислорода, и обратно нагрѣваніемъ до 250° озонъ сполна превращается въ обыкновенный кислородъ.

Такъ какъ удѣльный вѣсъ озона въ 1½ раза болѣе удѣльнаго вѣса кислорода

(24:16), то, слѣдовательно, измѣненіе кислорода при превращеніи его въ озонъ состоитъ въ томъ, что онъ уплотняется такимъ образомъ, что изъ трехъ объемовъ кислорода получаются два объема озона.

Существуетъ, впрочемъ, прямой опытъ, доказывающій уплотненіе кислорода при превращеніи его въ озонъ и даже показывающій степень этого уплотненія. Опытъ этотъ основанъ на способности нѣкоторыхъ эфирныхъ маслъ, напр. скипидара, терпентинного масла и др., поглощать озонъ, который при этомъ не переходитъ въ обыкновенный кислородъ. — Берутъ два эвдіометра (Гр. 24) и въ нихъ въ пространство надъ ртутью вводятъ равные объемы озонизированнаго кислорода. Затѣмъ въ одинъ эвдіометръ вводятъ скипидаръ; тотчасъ же начинается поглощеніе озона, благодаря чему объемъ газа въ эвдіометрѣ уменьшится на нѣкоторую величину, положимъ



Гр. 24.

а. Другой эвдіометръ подвергаютъ нагрѣванію до 250°, и такъ какъ весь озонъ при этой температурѣ переходитъ въ обыкновенный кислородъ,

то Гриффитъ наблюдалъ также нѣкоторое измѣненіе въ объемѣ газа; оказывается, что происходитъ увеличеніе объема. Называя это увеличеніе черезъ b и сравнивая его съ тѣмъ сжатіемъ, которое мы назвали черезъ a, находимъ, что $b = \frac{a}{2}$; но a есть количество чистаго озона, содержащееся въ каждомъ изъ взятыхъ объемовъ озонизированнаго кислорода, а b есть приращеніе этого объема, когда количество a озона превратилось въ обыкновенный кислородъ. Слѣдов., объемъ a озона даетъ $a + b = 1\frac{1}{2}a$ объема обыкновеннаго кислорода, или: 1 v озона даетъ $1\frac{1}{2}$ v кислорода, или:

$$2v \text{ озона} = 3v \text{ кислорода.}$$

Здѣсь v означаетъ произвольный объемъ; слѣдов., мы можемъ принять его равнымъ объему частицы. Тогда получимъ, что объемъ трехъ частицъ кислорода, т.е. $3O_2$ даютъ объемъ двухъ частицъ озона, а отсюда слѣдуетъ, что 6 атомовъ кислорода, составляющіе три его частицы, должны расположиться въ двухъ частицахъ озона; а потому каждая частица озона должна заключать три атома, т.е. она будетъ O_3.

Къ этому выводу можно притти и другимъ путемъ. Если опредѣлимъ опытомъ относительную скорость диффузіи

озона и затѣмъ опредѣливъ его плотность, то найдемъ послѣдняго равною 24 по отношенію къ водороду, откуда по формулѣ Жерара частичный вѣсъ озона найдемъ равнымъ 48. Слѣдов., частица озона вѣситъ 48, и такъ атомъ кислорода вѣситъ 16, то число атомовъ кислорода въ частицѣ озона = 48 : 16 = 3.

Итакъ, частица озона содержитъ 3 атома кислорода. Озонъ поэтому есть, такъ сказать, окисленный кислородъ, подобно тому, какъ вода есть окисленный водородъ, и какъ двѣ частицы воды образуются при соединеніи двухъ частицъ водорода съ одной частицей кислорода:

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$, такъ и двѣ частицы озона образуются при соединеніи двухъ частицъ кислорода съ частицей кислорода-же:

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

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

Изъ наблюденій, которыя производились надъ атмосфернымъ воздухомъ, оказалось, что озонъ постоянно въ немъ присутствуетъ, и это его принуж-

ствіи въ воздухѣ обусловливаетъ большую или меньшую здоровость мѣстности. 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: больше всего озона весною и меньше всего осенью. Почему озонъ можетъ служить указателемъ здоровости мѣстности, мы узнаемъ дальше, а теперь скажемъ лишь, что озонъ дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ на міазмы, (причину эпидемическихъ заболѣваній, зародыши одноклѣточныхъ организмовъ) вещества органическія, легко окисляющіяся и не выносящія прямого окисленія, а потому, если въ воздухѣ есть избытокъ озона, то, слѣдов., міазмовъ немного и, слѣд., мѣстность - здоровая.

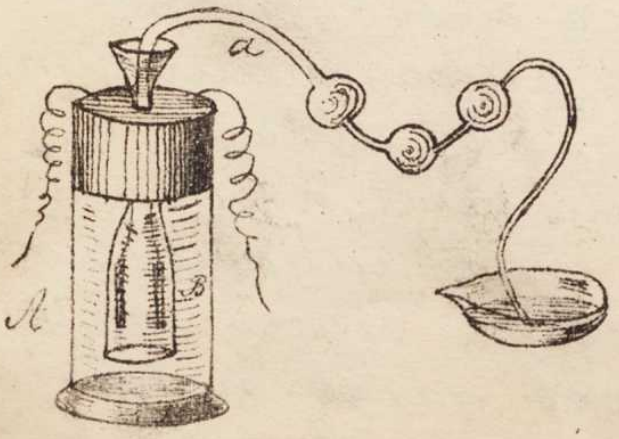
Вода.

H_2O.

Перейдемъ теперь къ соединеніямъ водорода съ хлорофилемъ. Самое обыкно-

венное соединение - это вода. Как мы уже видели, она образуется при горении водорода в воздухе или кислороде, а также при пропускании электрической искры через смесь водорода с кислородом. Смесь эта носит в химии название „гремучего газа", потому что зажигание ея всегда сопровождается сильным взрывом. Для того, чтобы безопасно наблюдать этот взрыв, будем поступать таким образом: в мыльную воду, дающую легко мыльные пузыри, опустим конец газоотводной трубки, проводящей гремучий газ; у нас получатся мыльные пузыри, наполненные гремучим газом, поднося к которым горящую лучину, мы получим взрыв достаточно сильный. Гремучий газ мы будем готовить разложением воды электрическим током в следующем приспособленном для этой цели приборе. Прибор этот

Тер. 25.



(Тер. 25) состоит из стеклянного цилиндра A и помещенного внутри его сосуда B. Этот последний наполняется водой, подкисленной серной кислотой для лучшей

проводимости электричества, и заключает в внутри себя двѣ платиновыхъ пластинки, сообщающихся съ полюсами гальванической баттареи. Цилиндръ А закрытъ пробкой, черезъ которую проходитъ конецъ в сосуда В, имѣющій воронкообразную форму и соединяющійся съ хорошо притертой къ нему газоотводной трубкой d, снабженной расширеніями. По этой газоотводной трубкѣ d продуктъ разложенія воды-гремучій газъ и выводится изъ сосуда В наружу.

Какъ показываютъ наблюденія, наисильнѣйшій взрывъ при зажиганіи смѣси водорода съ кислородомъ получается въ томъ случаѣ, когда водородъ и кислородъ взяты въ такомъ-же отношеніи, въ какомъ они содержатся въ водѣ, т.е. на два объема водорода - 1 объемъ кислорода. Если-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 водорода съ воздухомъ - одна изъ сильныхъ взрывчатыхъ смѣсей, а между тѣмъ въ воздухѣ 1 объемъ кислорода разбавленъ 4 объемами азота; слѣдов., 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 (вліяніе).

Въ виду важности воды, мы и остановимся подробнѣе на ея изученіи.

Установленіе состава воды. - Что касается до качественнаго состава воды, то онъ явствуетъ прямо изъ ея синтеза: взявъ водородъ и кислородъ, мы получаемъ воду. Количественное отношеніе составныхъ частей ея также явствуетъ до извѣстной степени изъ ея объемнаго синтеза. Такъ,

опытъ даетъ, что для образованія во-
ды требуется 2 объема H и 1 объемъ O.
Слѣдовательно, зная плотности этихъ
газовъ, мы можемъ вычислить и ихъ
количественное отношеніе. Но для
такого важнаго вещества, какъ вода,
мы не можемъ удовлетвориться по-
лучающимися при этомъ результата-
ми, въ виду того, что опредѣленіе
плотности газовъ путемъ взвѣшива-
нія представляетъ, въ силу большой
легкости газовъ, много неудобствъ и,
слѣдовательно, неточностей. Водо-
родъ, напримѣръ, на столько легокъ,
что 1 литръ его вѣситъ менѣе 1 грам-
ма (0,08) и потому при опредѣленіи
его вѣса нужно, для полученія точна-
го результата, брать большія его коли-
чества; но тогда сосуды придется брать
весьма тяжелые, которые тѣмъ не
менѣе будутъ заключать сравните-
льно малое количество газа; необхо-
димо придется дѣлать точную поп-
равку на взвѣшиваніе въ воздухѣ,
отчего появятся новыя неточности,
такъ какъ малое измѣненіе въ дав-
леніи и температурѣ воздуха про-
изведетъ уже значительное измѣненіе
въ опредѣляемомъ вѣсѣ газа; даже

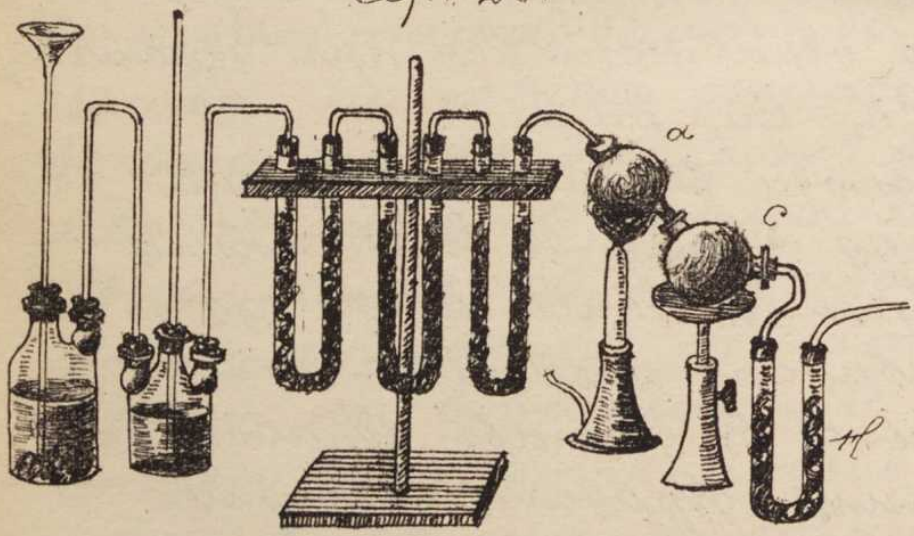
географическая широта, играющая столь небольшую роль при определении веса тѣлъ плотныхъ, въ данномъ случаѣ будетъ имѣть большое значеніе. Въ виду этого для опредѣленія количественнаго отношенія составныхъ частей воды, мы опишемъ анализъ ея, произведенный Дюма. Анализъ этотъ основанъ на слѣдующемъ. Имѣется кислородное соединеніе мѣди - окись мѣди, обладающее свойствомъ не отдѣлять соединенный съ ней кислородъ ни при какой температурѣ и легко отдавать его веществамъ, имѣющимъ сродство къ кислороду. Такъ, окись мѣди легко возстановляется водородомъ въ металлическую мѣдь, чѣмъ и воспользовался Дюма для количественнаго анализа воды. Накаливая окись 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. Можно взвѣсить окись мѣди до и послѣ опыта. Разность покажетъ вѣсъ кислорода, вошедшаго въ составъ образовавшейся воды. Такимъ образомъ вмѣсто газа здѣсь придется взвѣшивать только тѣла твердыя, что и представляетъ

весьма большую выгоду относительно точности.

Изъ сказаннаго очевидна необходимость того, чтобы при прокаливаніи окиси мѣди въ водородѣ, изъ нея не выдѣлялось ничего другого, кромѣ кислорода, образующаго воду, почему и необходимо брать чистую и сухую окись мѣди. Точно также и водородъ необходимо имѣть совершенно чистый, не только не содержащій влажности, но и никакихъ другихъ примѣсей. Наконецъ, образующаяся вода должна быть поглощаема вполнѣ, чтобы можно было, съ точностью опредѣлить количество образующейся воды.

Самая операція производится такъ: (Гер. 26) въ трубочкѣ изъ тугоплавкаго стекла (a), снабженной расширеніемъ, помѣщается чистая, тщательно высушенная окись мѣди.

Гер. 26.



Тщательно высушенный и очищенный отъ примѣсей H приходитъ здѣсь при прокалива-

нім въ соприкосновеніе съ CuO, отни-
маетъ у нея O и даетъ воду. Вода собі-
рается въ колбѣ C, а послѣдніе слѣды
влаги удерживаются въ U-образной
трубкѣ H или въ нѣсколькихъ такихъ
трубкахъ, наполненныхъ хлористымъ каль-
-ціемъ $CaCl_2$, веществомъ жадно поглощаю-
щимъ воду. Трубочка a съ CuO взвѣши-
вается до и послѣ опыта; убыль вѣса по-
кажетъ количество кислорода, вошедшаго
въ составъ воды. Колба C и трубки H за-
держатъ воду, увеличатся въ вѣсѣ, и по
этой прибыли въ вѣсѣ мы заключимъ о
количествѣ получившейся воды.

Зная-же содержаніе кислорода въ полу-
чившейся водѣ, узнаемъ и количество зак-
люченнаго въ ней водорода, а, слѣдовате-
-льно, такимъ образомъ опредѣлимъ
и вѣсовой составъ воды.

Результаты такихъ вычисленій пока-
зали, что 9 вѣсовыхъ частей воды состо-
ятъ изъ 8 вѣсов. частей кислорода и 1 вѣсов.
части водорода. Слѣдов., формула воды, вы-
ражающая собой качественный, объемный
и вѣсовой составъ воды, должна быть H_2O.

Свойства воды.

Вода въ природѣ находится всюду: и
во всѣхъ слояхъ атмосферы, и на по-

верхности земли, и въ ея нѣдрахъ. Въ виду того, что вода 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, которыхъ очень много содержится въ атмосферѣ въ видѣ пыли; а, слѣдов., и изъ атмосферы вода не получается чистою.

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

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

Естественныя воды раздѣляются на

жесткія и мягкія, что находится въ зависимости отъ количества растворенныхъ въ нихъ солей. Если солей растворено въ водѣ очень много, то вода эта 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 неспособность 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 известковыя соли, то начинается реакція двойного обмѣна: K и Na соединяются

съ той кислотой, съ которой соединены Ca и Mg, напр. съ сѣрной кислотой, а жирная кислота соединяется съ Ca или Mg. Такъ напримѣръ, если въ водѣ растворенъ гипсъ - $CaSO_4$, то, извѣстивъ составъ мыла формулой Na A, мы въ силу реакціи двойного обмѣна получимъ соединеніе Na съ сѣрной кислотой (Na_2SO_4) и соединеніе металла Ca съ жирной кислотой A. Это послѣднее соединеніе Ca A нерастворимо въ водѣ, чѣмъ и обусловливается осадокъ жирно-кислой извести; этимъ-же объясняется и то обстоятельство, что мыло не мылитъ, не даетъ пѣны.

Раздѣленіе естественныхъ водъ на жесткія и мягкія имѣетъ мѣсто и по отношенію къ водѣ, употребляемой для питья: вода жесткая противна на вкусъ. Это-же касается до того, гдѣ установить границу между водой жесткой и мягкой, то замѣтимъ, что опытомъ 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, невская вода - одна изъ самыхъ чистыхъ.

въ этомъ отношеніи - содержитъ солей въ 10 разъ менѣе этого количества - - 0,05 гр. въ литрѣ. Мытищинская 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 сладкой или соленой; соленый вкусъ указываетъ на избытокъ солей, а сладкій - 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, которые, слѣдовате-

льно, и должны присутствовать въ водѣ. Организму необходимы известковыя соли, такъ какъ твердый остовъ нашего тѣла - скелетъ состоитъ изъ фосфорно-кислой извести; фосфорная кислота доставляется организму такими пищевыми веществами, какъ мука, хлѣбъ, въ изобилiи, но кальцiя, необходимаго для образованiя костнаго вещества, какъ оказывается, приносимая этими веществами недостаточно, и недостатокъ этотъ пополняется солями Са, растворенными въ водѣ.

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

Опытъ показываетъ, и, кажется, это можно считать за общепринятый фактъ, что многiя эпидемическiя болѣзни разносятся водой; сюда относятся: холера, брюшной тифъ и, повидимому, чума. Напр., замѣчено было, что холера распространяется по пути слѣдованiя каравановъ, и причина этому лежитъ въ той водѣ, которою запасаются въ дорогу караваны. Что, дѣйствительно, вода есть причина эпидемическихъ заболѣванiй, на это указываютъ очень

многіе факты. Нѣкоторые изъ этихъ фактовъ были установлены уже давно; напримѣръ, при первомъ появленіи холеры въ Европѣ, именно, въ Англіи. Такъ, въ Лондонѣ главный врачъ, которому было поручено главное наблюденіе за всей борьбой съ холерой, былъ привлеченъ подозрительнымъ очень капризнымъ распространеніемъ этой послѣдней: она идетъ, напр., по одной изъ двухъ пересѣкающихся улицъ и минуетъ другую. Занявшись этимъ вопросомъ, онъ однако скоро пришелъ къ нѣкоторой правильности линій распространенія холеры, а, наложивъ карту распространенія холеры на карту городского водопровода, онъ пришелъ къ тому замѣчательному факту, что распространеніе холеры слѣдовало прямо по линіямъ того водопровода, который доставлялъ воду изъ Темзы, воду крайне загрязненную, и миновало совершенно линіи водопровода, доставлявшаго воду очень хорошую изъ мѣстности, лежащей недалеко отъ Лондона.

Можно привести и болѣе новыя наблюденія. Въ Индіи, самомъ гнѣздѣ холеры, гдѣ холера - постоянная, никогда

почти не прекращающаяся, отъ нея страдаютъ главнымъ образомъ туземцы; между тѣмъ процентъ заболѣванія англичанъ - крайне ничтоженъ и, благодаря, какъ оказывается лишь тому, что послѣдніе держатся правила не пить той воды, которую употребляютъ туземцы, а именно изъ Ганга, священной рѣки индусовъ, въ которую они спускаютъ своихъ покойниковъ; англичане пьютъ воду исключительно кипяченую.

Подобное-же наблюденіе было сдѣлано и въ Парижѣ, когда стали доискиваться причинъ эпидемическаго заболѣванія брюшнымъ тифомъ въ одномъ учебномъ заведеніи; оказалось, что тифъ начался съ того времени, когда по недостатку хорошей воды пустили въ ходъ воду изъ Сены.

Изъ этихъ фактовъ слѣдуетъ придти къ заключенію, что вода - главная распространительница нѣкоторыхъ эпидемическихъ болѣзней. Но какъ узнать, данная вода содержитъ-ли въ себѣ источникъ той или другой заразной болѣзни? Чтобы отвѣтить на это, замѣтимъ сначала, что всѣ заразныя болѣзни стоятъ въ зависимости

отъ развитія низшихъ одноклѣточныхъ организмовъ, такъ называемыхъ микробовъ. Слѣдоват., вода, содержащая этихъ микробовъ, и можетъ распространить ту или другую болѣзнь. Типъ этихъ микробовъ - холерныхъ бацилъ, 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, которое 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 слѣдующіе 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, мытищинская вода, одна изъ лучшихъ

воду, имѣетъ количество органическихъ веществъ довольно значительное, почти одинаковое съ невской; но есть воды, содержащія еще менѣе органическихъ веществъ, а между тѣмъ и мытищинская вода совершенно безвредна. Чтобы разобраться въ этомъ, замѣтимъ, что органическія вещества могутъ быть настолько прочны, что они не разлагаются отъ дѣйствія микроорганизмовъ, и такія вещества, очевидно, безвредны. Для того-же, чтобы вода была годна для питья, въ ней не должно содержаться такихъ органическихъ веществъ, которыя непрочны и легко разлагаются, почему и пригодны для питанія микроорганизмовъ. — Есть очень хорошій указатель хорошаго качества воды — это количество заключающагося въ водѣ свободнаго кислорода. Вода, соприкасаясь съ воздухомъ, растворяетъ составныя части его — кислородъ и азотъ. Если въ ней нѣтъ гніющихъ веществъ, нѣтъ одноклѣточныхъ организмовъ, такъ сильно потребляющихъ кислородъ для удовлетворенія ихъ функціи дыханія, совершающагося у нихъ съ поразительной быстротой, то тогда кислородъ такъ и останется въ водѣ въ видѣ насыщена-

го раствора; въ этомъ и состоитъ указаніе на хорошія качества воды. Если свободнаго кислорода нѣтъ или его находится въ водѣ меньше, чѣмъ слѣдуетъ по его растворимости въ водѣ, то такая вода должна остаться подъ подозрѣніемъ, какъ содержащая микроорганизмы.

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

Минеральныя воды раздѣляются, смотря по составнымъ частямъ, въ нихъ находящимся, на желѣзистыя воды, содержащія въ растворѣ соли желѣза, газовыя воды, богатыя углекислымъ газомъ, сѣрныя воды, 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 данного тѣла называется процессъ, при которомъ мы тѣло это заставляемъ переходить въ паробразное состояніе, а затѣмъ пары сгущаемъ въ жидкость - Когда водѣ станемъ подвергать перегонкѣ, нагрѣвая ее до кипѣнія, то такъ какъ соли, растворенныя въ ней, въ пары не обращаются, а если и превращаются то при очень высокой температурѣ, гораздо высшей температуры 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, такъ какъ въ теплой водѣ растворимость ихъ хуже, чѣмъ въ холодной

Аппараты, въ которыхъ производится перегонка воды, весьма разнообразны. Самый первоначальный - это реторта, сосудъ, оканчивающійся коленкомъ, загнутымъ книзу (Стр. 27) и предназначеннымъ для того, чтобы паръ, образовывавшійся отъ сгущающихся уже

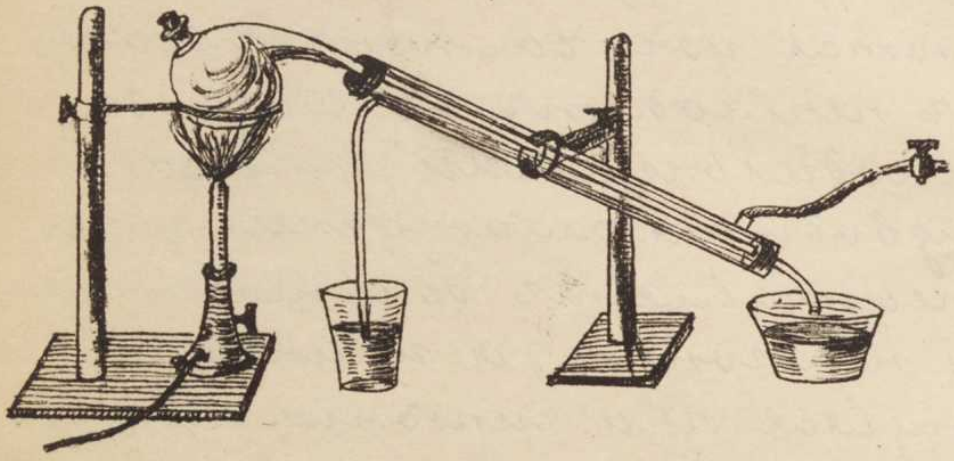
частью подъ вліяніемъ воздушнаго охлажденія паровъ, не стекала обратно въ жидкость, а удалялась въ приемникъ. Пары охлаждаются уже частью въ носикѣ и затѣмъ переходятъ въ спиральныя, называемыя „холодильниками", гдѣ собственно и производится охлажденіе.

Но реторта представляетъ большое неудобство при перегонкѣ, а именно: брызги, образующіяся при кипѣніи жидкости, попадаютъ въ носикъ реторты и уносятся потокомъ пара въ приемникъ; а, слѣдовательно, вода, получившаяся послѣ перегонки, не окажется освобожденною отъ примѣсей. Гораздо лучше для этой цѣли употреблять колбу (Гер. 28), имѣющую то преимущество, что ея выходное отверстіе отстоитъ отъ уровня кипящей жидкости на бо́льшее разстояніе, чѣмъ на которое могутъ подняться брызги, а потому эти послѣднія и падаютъ обратно въ жидкость.

Изъ холодильниковъ въ лабораторной практикѣ чаще всего употребляется „холодильникъ Либиха" (Гер. 27). Онъ состоитъ изъ двухъ стеклянныхъ трубокъ - центральной, проводящей паръ, и окружающей ее болѣе широ-

кой, внутри которой циркулирует охлаждающее вещество. Для охлаждения употребляют обыкновенно воду, которая притекает снизу в пространство между этими

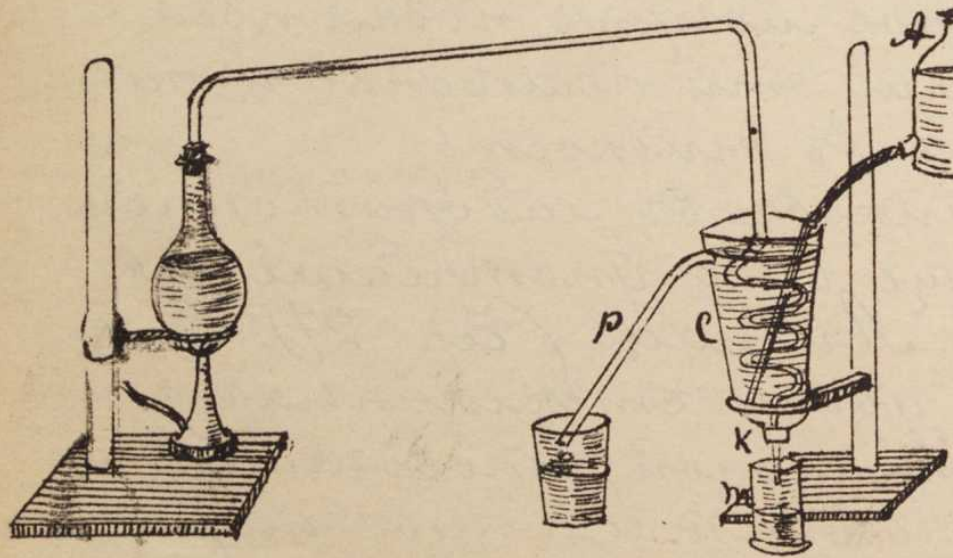
Фиг. 27



двумя трубками и направление которой таким образом обратно направлению паров. Вода, служащая для охлаждения, нагревается и нагретая выходит из верхней части холодильника.

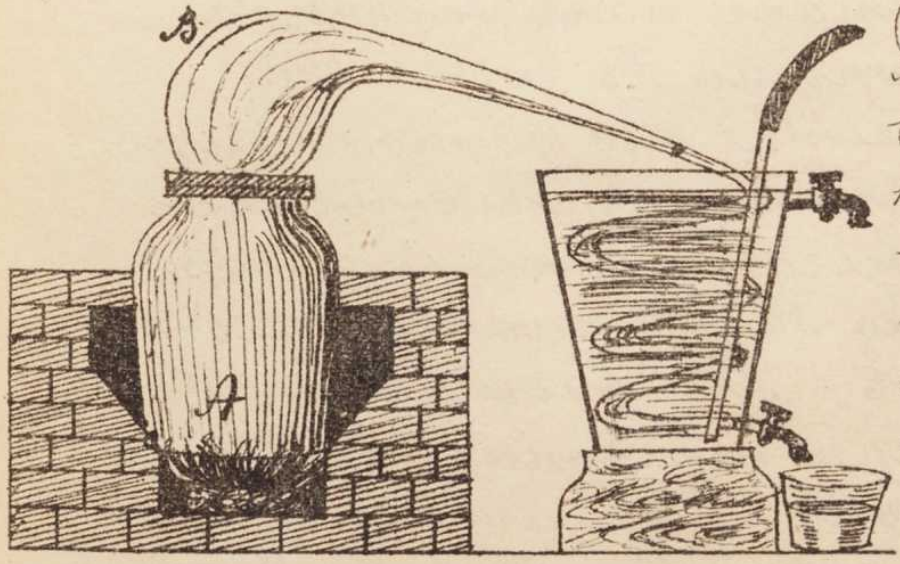
В технике, когда перегонка производится в больших размерах, и когда, например, охлаждающую трубку пришлось бы брать очень длинную, для того, чтобы выгадать место, употребляют холодильники, называемые „змеевиками", т. е. изогнутыя по винтовой

Фиг. 28



линій металлическая трубка, погруженная въ холодную воду. (Чер. 28): а представляетъ собою змѣевикъ, по которому движутся пары воды, с- сосудъ съ холодною водою; дестиллированная вода вытекаетъ изъ змѣевика по трубкѣ, проходящей черезъ пробку к въ сосудъ т; нагрѣтая вода вытекаетъ изъ сосуда с по трубкѣ р наружу, убыль-же холодной воды пополняется водой изъ сосуда А. Подобное-же устройство имѣютъ и такъ называемые „перегонные кубы", употребляемые для дестилляціи воды въ большихъ размѣрахъ. Они состоятъ изъ цилиндрическаго котла А, собственно „куба", въ которомъ производится кипяченіе воды (Чер. 29). На этотъ кубъ навинчивается крышка В, называемая „шлемомъ", которая соединяется съ змѣевикомъ, состоящимъ изъ металлической трубки, согнутой по винтовой линіи и погруженной въ сосудъ съ холодной водой;

Чер. 29.



въ сосудъ этотъ постоянно притекаетъ свѣжая вода по трубкѣ, доходящей почти до дна сосуда, а нагрѣвшаяся вода выливается черезъ кранъ, расположенный вверху.

Нежелательный 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 изъ себя соединеніе кремневой кислоты съ металлами: K, Na и Ca, а именно: она растворяетъ, особенно при условіяхъ перегонки, соли, входящій въ составъ стекла, освобождая такимъ образомъ кремневую кислоту, и такъ какъ 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 дорого-визны приборы дѣлаются изъ другихъ болѣе дешевыхъ металловъ, на которые вода также не дѣйствуетъ или дѣйствуетъ очень слабо; такъ, можно употребить для этой цѣли—олово, которое не измѣняется отъ дѣйствія ни возду-ха, ни воды; но въ виду его мягкости обыкновенно кубы дѣлаютъ мѣдные, лу-женые, т. е. покрытые съ внутренней стороны тонкимъ слоемъ олова, змѣе-вики-же изъ чистаго олова.

Физическія свойства воды.

Очищенная вышеописаннымъ способа-ми вода имѣетъ постоянныя химичес-кія и физическія свойства. Разсмот-римъ 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 аква-

марина, 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 температурѣ 0°C она не замерзаетъ, не превращается въ ледъ. Это свойство воды цѣнно для насъ потому, что въ силу меньшей плотности льда относительно воды, водные бассейны зимой покрываются льдомъ лишь сверху; будь ледъ тяжелѣе воды онъ падалъ-бы на дно, замѣнялся новой водой, которая замерзала-бы въ свою очередь, и, слѣдоват., въ нашемъ умѣренномъ климатѣ, весь водный бассейнъ замерзалъ-бы до дна, и короткаго лѣта не было-бы достаточно для того, чтобы всю эту массу льда перевести въ жидкое состояніе; вмѣстѣ съ тѣмъ невозможна была-бы и жизнь водныхъ обитателей.

— Другое не менѣе цѣнное для умѣреннаго пояса свойство воды - это ея огромная теплоемкость, большая теплоемкостей всѣхъ другихъ тѣлъ, почему она и принимается за единицу. Благодаря этому свойству вода, если принять во

вниманіе огромное количество водныхъ бассейновъ, сильно умеряетъ климатъ; при наступленіи холодовъ она оказывается содержащей громадный запасъ тепла, который, охлаждаясь, и передаетъ воздуху; а такъ какъ теплоемкость воздуха несравненно менѣе теплоемкости воды, то вода, охлаждаясь на 1°, способна нагрѣть воздухъ на нѣсколько десятковъ градусовъ.

Значеніе для насъ слѣдующаго свойства воды - чрезвычайно малой скрытой теплоты испаренія (79 eq.) 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 невамѣтно вліяющимъ на повышеніе температуры.

— Переходя въ твердое состояніе, вода кристаллизуется въ формахъ гексагональной системы (система эта-характеризуется 4-мя осями, изъ которыхъ 3 лежатъ въ одной плоскости, равныя и пересѣкающіяся подъ равными углами, а четвертая къ нимъ перпендикулярна.) Основная форма гексагональной системы это - шестигранная призма, и эту

шестигранность мы легко можемъ наб-
-людать въ формѣ снѣжинокъ, представ-
-ляющихъ собою правильные звѣздча-
тые сростки многихъ кристалловъ;
форма этихъ снѣжинокъ шестило-
пастная и отсюда мы выводимъ зак-
-лючение о таковой-же формѣ и для
основного кристалла, вокругъ котораго
стали группироваться другіе кристаллы.

Химическія свойства воды.

Въ химіи вода играетъ очень важную
роль. Въ виду чрезвычайной распрост-
раненности ея въ природѣ, она участ-
вуетъ во всѣхъ естественныхъ хими-
-ческихъ реакціяхъ или въ видѣ раство-
-рителя или участвуетъ только своимъ
присутствіемъ, и фактъ реакціи то или
другое направленіе. Въ виду этого свойст-
ва воды очень хорошо изучены, изучены
лучше, чѣмъ для многихъ другихъ соеди-
-неній

Реакціи соединенія

Въ тѣхъ реакціяхъ, которыя мы разс-
матривали до сихъ поръ, физическое
строеніе тѣлъ проявлялось во вѣй его

силъ, 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 съ опредѣленнымъ вѣсомъ и образуютъ молекулу сложнаго тѣла, въ которомъ химическое сродство этихъ тѣлъ взаимно 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 къ атомамъ элементовъ, а къ готовымъ насыщеннымъ частицамъ. Такъ, фосфорный ангидридъ P_2O_5 не можетъ присоединить еще кислорода, но сродство въ немъ по отношенію къ готовымъ уже частицамъ есть: P_2O_5 энергично соединяется съ водою. Правда, здѣсь замѣчается уже замѣтно слабѣйшее проявленіе сродства, но тѣмъ не менѣе это сродство существуетъ, и разница, слѣдовательно, только въ степени его проявленія.

Эти вторичныя проявленія сродства

между молекулами сложных тел играют большую роль в естественных процессах: большинство явлений природы основано на этом. На воде особенно удобно проследить разную степень этого сродства. Так, изучая соединения воды, мы заключаем 3 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 все окислы способны соединяться с водою, образуя гидраты; так, 1 ч. P_2O_5, соединяясь с 1 ч. воды, дает 2 частицы фосфорной кислоты

$$P_2O_5 + H_2O = 2PHO_3$$

Или: $$Na_2O + H_2O = 2NaHO$$

При образовании этих гидратов вторичное сродство проявляется с большою силою и сопровождается обыкновенно отделением значительного количества тепла; иногда это отделение столь велико, что при соединении заключается даже свет, происходит накаливание. От-

свѣдѣнія понятно, что при такомъ соединеніи должны образовываться прочныя тѣла, что и дѣйствительно наблюдается. Итакъ первый признакъ этой категоріи соединеній - ихъ значительная прочность. Изъ многихъ гидратовъ вода не можетъ быть выдѣлена ни при какой температурѣ, 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 примѣровъ образованія гидратовъ.

2ая категорія:

Молекулярныя соединенія
или
соединенія съ кристаллизаціонной водой.

Принадлежащія къ этой категоріи соединенія характеризуются тѣмъ

слабым проявлением сродства.

Здесь мы, действительно, имеем соединение двух молекул, и соединение это происходит на счет добавочного сродства молекул, этим объясняется первое название этих соединений - „молекулярные соединения".

Второе название: соединения с „кристаллизационной водой" основано на том, что эти соединения есть обычное явление при кристаллизации тел из растворов. Так, если соду или углекислый натр Na_2CO_3 растворить в воде и раствор этот испарять, то настанет момент, когда сода начнет выделяться из раствора. Полученная таким образом сода является в виде кристаллов, и при этом имеет уже несколько иной состав, а именно: $Na_2CO_3 . 10H_2O$, т.е. каждая частица соды является соединенной с 10 частицами воды. В этом соединении сохранены и молекулы соды, и молекулы воды, и это видно из того, что вода оказывается здесь вполне сохранившей свою способность кристаллизовать. Так, если растереть соду в порошок и внести в нее натрий, то замечается реакция разложения воды натрием с того мгно-

разницей, что реакция эта будет идти съ нѣсколько меньшей энергіей.

Признаки, на которые можно указать, какъ на характерныя особенности соединеній этой категоріи, это во-первыхъ: строгое повиновеніе послѣднихъ закону эквивалентности, закону кратныхъ пропорцій и т. д. "Признакъ этотъ отличаетъ молекулярныя соединенія отъ соединеній слѣдующей категоріи, т. е. растворовъ. - Такъ, извѣстны для соды два молекулярныхъ соединенія съ водою: $Na_2CO_3 . 10H_2O$ и $Na_2CO_3 . 7H_2O$. - Признакъ этотъ указываетъ на то, что соединенія этой категоріи 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 этого соединенія оставить на болѣе или менѣе продолжительное время на воздухѣ, то они теряютъ свою кристаллизаціонную воду, чрезъ что мѣняются своей прозрачности и своего кристаллическаго вида: кристаллы покрываются свѣтлымъ мучнистымъ, матовымъ слоемъ; они, какъ говорятъ, вывѣт-

ривается.

Что молекулярныя соединенія представляютъ дѣйствительно соединеніе съ водою, а не случайное удерживаніе 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 представляютъ соли кобальта. Дающаго водныя соли розоваго цвѣта, а безводныя - синяго. Такъ, хлористый кобальтъ $CoCl_2$ окрашенъ въ густой синій цвѣтъ, но если его растворить въ водѣ и затѣмъ заставить изъ воды кристаллизоваться, то получаются кристаллы розоваго цвѣта, имѣющіе составъ $CoCl_2 . 4H_2O$. На опытѣ это можно показать слѣдующимъ образомъ: Водный растворъ $CoCl_2$ розоваго цвѣта закипячаемъ въ пробиркѣ и затѣмъ приливаемъ крѣпкаго раствора хлористоводородной кислоты HCl, которая обладаетъ способностью отнимать воду у $CoCl_2$; тогда-же цвѣтъ раствора измѣнится въ синій. Если къ раствору прилить вновь воды, то снова получимъ цвѣтъ розовый и такъ далѣе.

- Подобно тому, какъ гидраты можно

подвести къ нѣкоторымъ другимъ соединеніямъ, напр., спиртамъ, къ молекулярнымъ соединеніямъ можно отнести такъ называемыя „двойныя соли", которыя представляютъ изъ себя продуктъ сочетанія солей разныхъ кислотъ и разныхъ основаній и суть соединенія очень непрочныя.

3-я категорія:

Растворы.

Эта категорія характеризуется слабѣйшимъ проявленіемъ вторичнаго сродства, и результатами соединеній здѣсь 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) „полученный растворъ представляетъ жидкость вполнѣ однородную", т. е. мы должны отнести растворы къ химическимъ соединеніямъ; 2) при образованіи растворовъ наблюдается предѣлъ растворимости, всѣми совер-

-менно опредѣленный и характерный для даннаго растворителя и раство-ряемаго тѣла." Такъ, сли хлористый натръ или обыкновенную поваренную соль будемъ вносить малыми порціями въ во-ду, то настанетъ моментъ, когда слѣ-дующая порція соли уже не растворится. Этотъ предѣлъ или количество вещест-ва, способное насыщать 100 частей во-ды, называется коэффиціентомъ раст-воримости" или просто растворимос-тью" даннаго вещества въ водѣ. Этотъ второй признакъ также указываетъ на сходство растворовъ съ обыкновенными химическими соединеніями: 3) при раст-вореніи всегда наблюдается измѣне-ніе объема, обыкновенно уменьшеніе объ-ема, сжатіе". - Это опять признакъ химическаго соединенія, признакъ про-никновенія веществъ другъ другомъ.

Укажемъ теперь на тѣ признаки, ко-торые отличаютъ эту категорію сое-диненій отъ обыкновенныхъ химичес-кихъ соединеній. Самый существенный изъ нихъ тотъ, что предѣлъ раство-римости вещества мѣняется съ изм-ѣненіемъ температуры". Въ виду этого невозможно установить формулу раствора, почему растворы и называют-

ея также „соединеніями по неопредѣленнымъ пропорціямъ". Для нѣкоторыхъ твердыхъ веществъ растворимость съ повышеніемъ температуры увеличивается, и наоборотъ. Это свойство приближаетъ растворы къ растворенію газовъ въ парахъ, насыщенію газовъ парами: для насыщенія газовъ парами также существуетъ опредѣленный предѣлъ, измѣняющійся съ измѣненіемъ температуры. Но собственно этимъ внѣшнимъ признакомъ и ограничивается это сходство; во всемъ остальномъ условія насыщенія газовъ парами и насыщенія растворовъ солями существенно различаются. Для газовъ мы имѣемъ чисто физическое явленіе, и природа газа-растворителя не играетъ тамъ никакой роли: безразлично будетъ-ли водяной паръ насыщать пространство, наполненное водородомъ, кислородомъ, азотомъ 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 воду - 35%.

Что касается до растворимости въ водѣ газовъ, то растворимость ихъ показываетъ обратное отношеніе къ температурѣ, 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 которому: „количество или вѣсъ газа, растворенная въ водѣ, пропорціональны давленію"; или, такъ какъ объемъ обратно пропорціоналенъ давленію, то „при данной температурѣ 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 давленія" и состоитъ въ слѣдующемъ: „если смѣсь равныхъ 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, напримѣръ, растворяется въ водѣ воздухъ, представляющій, какъ извѣстно, изъ себя механическую смѣсь 4^х^ частей по объему азота и 1 ч. кислорода. Сам-бы то-же самое количество азота распространилось-бы по объему, занятому всею смѣсью, то упругость азота равнялась-бы 4/5 атмосфернаго давленія; упругость-же кислорода при тѣхъ-же условіяхъ была-бы равна только 1/5 атмосф. давленія. Поэтому по закону парціальнаго давленія азотъ будетъ растворяться такъ, какъ сам-бы онъ находился подъ давленіемъ, равнымъ 4/5 атм. давленія, а кислородъ такъ, какъ если-бы онъ находился подъ давленіемъ, равнымъ 1/5 атм. давленія.

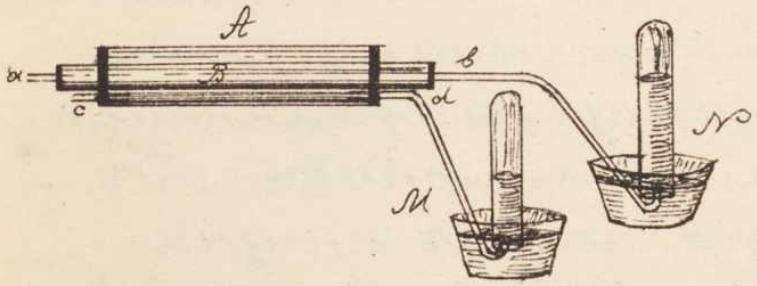
Что касается до вопроса, въ которомъ сосредоточенъ весь интересъ, а именно: въ какомъ состояніи находится въ растворѣ растворенное вещество, остается-ли, напр., частица поваренной соли неизмѣняемой или-же элементы ея распредѣляются какъ нибудь иначе, вродѣ

нымъ веществомъ, пока температура не дойдетъ до той, при которой все сложное тѣло разлагается. Такимъ образомъ для сложнаго тѣла наблюдаются двѣ температуры его разложенія: температура начала и температура конца разложенія. Эти двѣ температуры иногда очень сильно разнятся между собою. Такъ, по Девиллю при температурѣ 1000° (ярко-красное каленіе) уже начинается неполное разложеніе воды, но вполнѣ вся вода разлагается только при 2500°. Между этими предѣлами мы имѣемъ различныя температуры, которыя разлагаютъ воду въ неодинаковыхъ количествахъ; чѣмъ ближе къ температурѣ 2500°, тѣмъ процентъ разложенной воды больше. — Это явленіе неполнаго или частнаго разложенія, имѣющее большое значеніе въ химіи, такъ какъ оно наблюдается для очень многихъ сложныхъ тѣлъ, называется „диссоціаціей"; терминъ, введенный въ науку Девиллемъ. Девиллемъ, разработавшимъ законы диссоціаціи произведены свои опыты разложенія воды слѣдующимъ образомъ.

Въ печи, дающей сильный жаръ, помѣщалась платиновая фарфоровая трубка A;

(Гер. 31); въ эту трубку вставлялась другая трубка В меньшаго діаметра, сдѣланная также изъ фарфора, но неглазурованнаго, а потому пористаго. Въ краяхъ трубка эта закрѣплялась внутри широкой посредствомъ пробокъ, въ которыя вставлялись съ обѣихъ концовъ двѣ трубки а и в; черезъ это получалась

Гер. 31.



возможность пропускать въ кольцеобразное пространство, остающееся между стѣнками двухъ трубокъ, газъ и собирать тѣ газы, которые скопляются въ этомъ пространствѣ. Во внутреннюю пористую трубку пропускаютъ по трубкѣ А водяной паръ, который, проходя черезъ накаленное пространство, разлагается на H и O. Газы эти имѣютъ весьма неодинаковую плотность, (16:1), и такъ какъ по Закону Діффузіи газовъ легкіе газы проникаютъ чрезъ пористыя поверхности несравненно быстрѣе, чѣмъ болѣе плотные газы, то H и пройдетъ черезъ поры трубокъ въ кольцеобразное пространство со гораздо большею быс-

возможность изслѣдовать получающіеся газы. Если, наполнивъ приборъ водою, запереть эти краны и пропустить токъ, то тотчасъ же начинается разложеніе воды, и отъ каждаго электрода поднимаются вверхъ пузырьки газовъ, которые быстро наполняютъ верхнія части трубокъ. Газъ, выдѣляющійся на отрицательномъ электродѣ, есть водородъ, а газъ, выдѣляющійся на положительномъ, - кислородъ. Въ этомъ легко убѣдиться по ихъ признакамъ: водородъ будетъ горѣть, а кислородъ поддерживать горѣніе.

Измѣривъ по окончаніи разложенія объемы полученныхъ газовъ, мы найдемъ, что они выдѣлились въ такомъ отношеніи, въ какомъ они входятъ въ воду, т. е. на 2 объема H приходится 1 объемъ O. Но въ началѣ разложенія мы замѣтимъ, что водорода выдѣляется болѣе, чѣмъ 2 объема кислорода, и это происходитъ отчего, что кислородъ болѣе растворимъ въ водѣ, нежели водородъ, и кромѣ того кислородъ частью озонизируется, а частью расходуется на образованіе перекиси водорода (H_2O_2) - жидкое тѣло, также растворяющееся въ водѣ. Но если электролизъ продолжать долгое время, то эта разница сглади-

вается, такъ какъ вода насыщится
черезъ нѣкоторое время кислородомъ,
и, слѣдов., не будетъ уже растворять
его, озонизированіе кислорода также
идетъ только до извѣстнаго предѣла,
и при достаточно большихъ объемахъ
водорода и кислорода потеря послѣдня-
го будетъ почти незамѣтна; измѣривъ
тогда, найдемъ, что на 2 об. H прихо-
дится 1 об. O.

Воду можно разложить также при
помощи нагрѣванія, при чемъ здѣсь
наблюдается особое явленіе, свойствен-
ное очень многимъ сложнымъ тѣламъ,
и состоящее въ слѣдующемъ. Если бу-
демъ нагрѣвать сложное тѣло и дой-
демъ до нѣкоторой температуры, при
которой начинается уже разложеніе
этого тѣла, то разложеніе это не окан-
чивается сразу ни по времени, ни по
количеству; только нѣкоторая часть
вещества разлагается, другая-же часть
остается неизмѣненною; если темпера-
тура возвышается, то количество раз-
ложеннаго вещества увеличивается
и такимъ каждой опредѣленной тем-
пературѣ будетъ соотвѣтствовать
извѣстное опредѣленное отношеніе
между разложеннымъ и неразложен-

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 изъ нихъ полагаютъ, что при образованіи раствора частица не остается цѣлой, а раздѣляется или на элементы или на тѣ группы, „іоны", на которыя она разложилась бы при электролизѣ; напр. NaCl раздѣляется на Na HO и HCl; 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 соглашаясь лишь съ тѣмъ, что это разложеніе идетъ до конца; защитники этой теоріи извѣстны подъ именемъ „гидратистовъ".

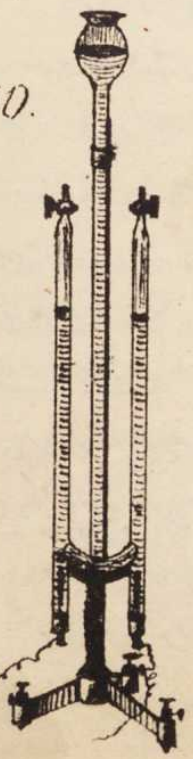
Реакціи разложенія.

Воду можно разложить на составныя части нѣсколькими способами. Объ одномъ изъ этихъ способовъ, состоя-

щемъ 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 водорода, 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, прибавляя къ ней сѣрной кислоты. Разложеніе воды удобно произвести въ особомъ, предназначенномъ для этой цѣли, приборѣ, Гофмана. Приборъ этотъ состоитъ изъ двухъ эвіометрическихъ трубокъ (Гер. 30), соединяющихся внизу между собой и съ третьей длинной трубкой, снабженной воронкой. Наливая въ эту воронку воду, подкисленную сѣрной кислотой, мы наполнимъ водою и обѣ боковыя трубки. Въ эти-же боковыя трубки помѣщены проволоки, идущія отъ гальванической батареи и оканчивающіяся платиновыми электродами, а верхнія части этихъ трубокъ хорошо

Гер. 30.



тротого, чѣмъ O. Выдѣляющійся въ кольцеобразномъ пространствѣ водородъ можно собирать только тогда, когда въ этомъ пространствѣ не будетъ вовсе кислорода, такъ какъ, если въ немъ будетъ находиться, напримѣръ, воздухъ, то выдѣляющійся водородъ будетъ соединяться съ кислородомъ воздуха и давать воду. По этой причинѣ изъ кольцеобразнаго пространства заранѣе вытѣсняютъ воздухъ, пропуская газъ, неспособный соединяться съ H, а именно: углекислый газъ CO_2. Его пропускаютъ черезъ трубку c, а выдѣляющійся H собираютъ черезъ трубку d въ эвдіометръ M. Водородъ будетъ смѣшанъ съ углекислотой, но эту послѣднюю мы легко можемъ удалить, поглощая ее щелочами. — По внутренней трубкѣ будетъ оставаться такимъ образомъ кислородъ, а именно: объемъ оставшагося O будетъ въ 2 раза менѣе объема H, собиравшагося въ кольцеобразномъ пространствѣ. Часть кислорода будетъ также проникать черезъ поры трубки; но по закону диффузіи объемъ O, проходящаго черезъ пористую поверхность будетъ въ 4 раза менѣе объема H, проходящаго черезъ эту-же по-

верхность. Проведший въ кольцеобразное пространство O соединяется съ H; но для этого потребуется на каждый объемъ O только 2 объема H, поэтому часть H будетъ въ кольцеобразномъ пространствѣ оставаться свободной и собираться въ эвдіометрѣ M. Изъ внутренней-же трубки будетъ выдѣляться O, оставшійся отъ разложенія воды; кислородъ этотъ будетъ собираться въ эвдіометрѣ N

Диссоціація сложныхъ тѣлъ подчиняется особымъ законамъ, которые были выяснены наблюденіями надъ диссоціаціей не воды, а нѣкоторыхъ другихъ вѣществъ, диссоціирующихъ при температурахъ гораздо низшихъ. Къ такимъ веществамъ относится углекислый кальцій $CaCO_3$ или мѣлъ. При нагрѣваніи онъ разлагается на окись кальція CaO и угольный ангидридъ CO_2:

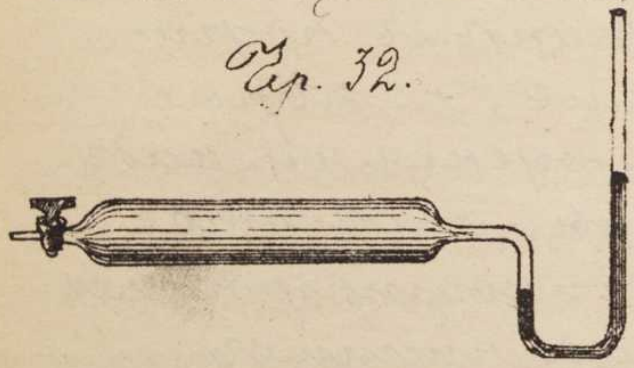
$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

причемъ для него также наблюдается начало разложенія - диссоціація и полное разложеніе. Полное разложеніе происходитъ при температурѣ около 800-900°, начало-же разложенія - при температурѣ гораздо низшей, - около 500°

На этомъ тѣлъ и были изучены законы диссоціаціи сложныхъ тѣлъ въ зависимости отъ температуры, причемъ обнаружилась также зависимость диссоціаціи и отъ давленія.

Приборъ былъ устроенъ такимъ образомъ (Чер. 32.): фарфоровая трубка, соединенная съ одной стороны съ манометромъ, а съ другой – съ воздушнымъ насосомъ, наполнялась кусками углекислаго кальція и помѣщалась въ печь. При

Чер. 32.



температурѣ около 500° наблюдается разложеніе $CaCO_3$ на окись кальція CaO – твердое тѣло и угольный ангидридъ CO_2 – тѣло газообразное, увеличивающее давленіе въ трубкѣ, что и указывается манометромъ. Разложеніе длится нѣкоторое время и затѣмъ, если не измѣнять давленія и температуры черезъ нѣкоторое время останавливается. Увеличивъ температуру, замѣтимъ, что реакція пойдетъ дальше, ртуть въ манометрѣ нѣсколько поднимется, но по прошествіи нѣкотораго времени реакція снова остановится.

Но если при той-же температуре, открывъ кранъ A, мы выкачаемъ по возможности быстро находящуюся въ трубкѣ CO_2 и, слѣдов., произведемъ пустоту, то, закрывъ затѣмъ 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 температурѣ. Если при этомъ мы снова удалимъ CO_2, то разложеніе снова будетъ продолжаться, но опять такъ только до тѣхъ поръ, пока давленіе не достигло наибольшаго диссоціонна-го давленія. Отсюда мы видимъ, что всякой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное диссоціонное давленіе, такъ, при 440° давленіе = 0 mm, т. е. разложенія еще нѣтъ, при 860° – 85 mm, при 1040° – 520 mm и т. д., но для одной и той же температуры оно одинаково, какъ бы долго не поддерживалась эта температура.

Оказывается далѣе, что давленіе углекислаго газа возрастаетъ съ увеличеніемъ температуры и что оно не зависитъ ни отъ количества $CaCO_3$, ни отъ объ-

ма сосуда.

Изъ вышесказаннаго видно, что полное разложеніе вещества помощью частичныхъ разложеній можно произвести и при значительно низшей температурѣ, чѣмъ обыкновенно, удаляя газообразные продукты разложенія. Этимъ пользуются въ техникѣ при добываніи извести CaO. Если-бы, напр., накаливать $CaCO_3$ въ закрытомъ пространствѣ, то температура должна быть очень высока, но если мы будемъ удалять образующійся углекислый газъ, что въ техникѣ достигаютъ, заставляя проходить между кусками $CaCO_3$ газы топки, которые и увлекаютъ съ собою CO_2, то температура, при которой возможно разложеніе $CaCO_3$, оказывается достаточно низкой.

Перекись водорода.

H_2O_2

Кромѣ воды извѣстно еще другое соединеніе водорода съ кислородомъ, называемое „перекисью водорода", и открытое въ 1818 году Тенаромъ.

Перекись водорода при нагрѣваніи разлагается на воду и кислородъ, въ-

дѣлая именно столько кислорода, сколько его заключается въ водѣ, остающейся послѣ такого разложенія; при этомъ необходимо замѣтить, что эта часть кислорода, которого перекись водорода отличается отъ воды, выдѣляется очень легко: достаточно одного слабаго нагрѣванія, чтобы получились вода и кислородъ. Отсюда не трудно заключить, что между озономъ и перекисью водорода должно быть сходство: оба заключаютъ кислородъ сжатый, легко выдѣляющійся изъ соединенія, а потому дѣйствующій такъ энергично, какъ кислородъ въ моментъ выдѣленія

Это сходство перекиси водорода съ озономъ можно прослѣдить во всѣхъ случаяхъ образованія озона и перекиси водорода. Очевидно, и озонъ изъ кислорода, и перекись водорода изъ воды образуются тогда, когда они встрѣчаются кислородъ не въ видѣ частицы, а когда этотъ послѣдній подъ вліяніемъ пористыхъ тѣлъ или какихъ либо иныхъ причинъ является въ видѣ атома. Такъ, перекись водорода образуется при электролизѣ воды, при явленіяхъ медленнаго окисленія, напр., фосфора, различныхъ органическихъ

веществъ въ присутствіи воды. Наконецъ и при химическихъ реакціяхъ тѣхъ-же, при которыхъ образуется и озонъ, но только съ условіемъ, чтобы присутствовала вода, всегда наблюдается образованіе перекиси водорода.

Такъ, имѣемъ реакцію образованія озона

$$BaO_2 + SH_2O_4 = SBaO_4 + H_2O + O.$$

По этой реакціи крѣпкая сѣрная кислота даетъ озонъ; слабая-же, разбавленная водою кислота даетъ перекись водорода. Это объясняется съ одной стороны тѣмъ обстоятельствомъ, что для образованія перекиси водорода требуется присутствіе воды, а съ другой тѣмъ, что крѣпкая сѣрная кислота имѣетъ большое сродство къ водѣ, она связываетъ воду, которая такимъ образомъ является уже несвободной.

Вообще для полученія перекиси водорода можно дѣйствовать на перекись барія BaO_2 водными кислотами. Перекись-же барія получается при прокаливаніи окиси барія BaO при температурѣ около 400° въ струѣ воздуха или кислорода; при этихъ условіяхъ BaO поглощаетъ еще кислороду и переходитъ въ BaO_2; при температурѣ-же 500° BaO_2 снова

разлагается съ выдѣленіемъ кислорода. Это свойство перекиси бария и было предложено между прочимъ для добыванія кислорода, но здѣсь явилось то неудобство, что BaO спекается при высокой температурѣ, и дѣлается уже несособнымъ поглощать кислородъ

Но дѣйствовать сѣрной кислотой на BaO_2 для полученія H_2O_2 неудобно, ибо во 1-хъ, какъ BaO_2, такъ и получающаяся при этой реакціи $5BaO_4$ - сѣрнобаритовая соль, - обѣ представляютъ собою бѣлья, нерастворимыя въ водѣ вещества, что затрудняетъ видѣть конецъ реакціи, а съ другой стороны сѣрнобаритовая соль обволакиваетъ BaO_2 и мѣшаетъ дѣйствію на нее сѣрной кислоты. Удобнѣе брать для этой цѣли хлористоводородную кислоту:

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

получающійся здѣсь хлористый барій $BaCl_2$ растворимъ въ водѣ; но въ водѣ растворима и перекись водорода, и для полученія перекиси водорода въ чистомъ состояніи изъ такого раствора прибѣгаютъ употребить глиняные пластины. Гораздо удобнѣе воспользоваться для полученія H_2O_2 дѣйствіемъ

углекислаго газа на гидратъ перекиси бария. Для этого въ водѣ взмучиваютъ этотъ гидратъ и въ такую воду пропускаютъ быструю струю углекислаго газа.

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

При этомъ образуется углебаритовая соль $BaCO_3$, въ водѣ нерастворимая, и перекись водорода, остающаяся въ водномъ растворѣ, а потому однимъ уже процѣживаніемъ удобно раздѣлить эти два вещества. Этою реакціею въ техникѣ и пользуются для полученія H_2O_2.

– Получаемая вышеописанными способами перекись водорода является по необходимости очень водной. Большую часть этой воды можно удалить, хотя H_2O_2 и есть тѣло очень непрочное, почему эта операція долгое время и считалась невозможной. Такъ, если подвергать полученный растворъ перекиси водорода сильному охлажденію ниже 0°, то часть воды вымерзнетъ, и растворъ перекиси водорода получается болѣе концентрированный. Въ недавнее время опыты показали, что можно увеличить концентрацію

раствора перекиси водорода до 60-66%, подвергая его выпариванію на водяной банѣ (т.е. не нагрѣвая его до 100°). Наконецъ, если перегонять растворъ перекиси водорода подъ уменьшеннымъ давленіемъ, воспользовавшись для этого воздушнымъ насосомъ, то можно довести его до полнаго обезвоживанія, причемъ перекись водорода, конечно, разлагается, но лишь отчасти. Необходимо замѣтить, что перекись водорода, особенно въ сгущенномъ растворѣ и чистомъ видѣ, чрезвычайно непостоянна даже при обыкновенной температурѣ, почему ее необходимо сохранять въ сосудахъ, постоянно охлаждаемыхъ, иначе она разлагается на H_2O и O.

Свойства. Безводная перекись водорода представляетъ собою безцвѣтную жидкость, гораздо менѣе подвижную, чѣмъ вода, съ своеобразнымъ кислымъ, металлическимъ вкусомъ. Уд. вѣсъ ея = =1,455. Въ сгущенномъ растворѣ она весьма непрочна, и разложеніе ея на воду и кислородъ происходитъ уже при $t° = 20°C$; но чѣмъ слабѣе растворъ перекиси водорода въ водѣ, тѣмъ онъ постояннѣе, а весьма слабый растворъ можно даже перегонять, причемъ перекись водорода не рав-

лагается.

Такъ какъ въ частицѣ H_2O_2 одинъ атомъ кислорода оказывается связаннымъ не прочно, то H_2O_2 и отдаетъ легко этотъ кислородъ многимъ тѣлъ, способнымъ окисляться, и въ этомъ отношеніи она опять таки очень сходна съ озономъ; на этомъ же основаніи большинство реакцій, на которыхъ основано употребленіе перекиси водорода, естественно сводится къ окисленію. Такъ, перекись водорода окисляетъ многія простыя тѣла, напр., цинкъ, натрій, многіе окислы она переводитъ въ высшія степени окисленія, напр., сѣрнистый ангидридъ SO_2 - въ сѣрный ангидридъ SO_3. Между прочимъ сѣрнистый свинецъ PbS перекись водорода переводитъ въ сѣрнокислый $PbSO_4$, что легко показать на опытѣ, пользуясь тѣмъ обстоятельствомъ, что PbS представляетъ собою вещество чернаго цвѣта, а $PbSO_4$ - бѣлаго.

Эти реакціи окисленія суть самыя главныя для перекиси водорода, и на нихъ основано употребленіе въ практикѣ перекиси водорода для бѣленія тканей. Бѣленіе это основано на слѣдующемъ: ткань состоитъ изъ клѣтчатки, вещества бѣлаго, но пропитаннаго

различными красящими веществами; так как эти красящія вещества оказываются гораздо менѣе прочными, чѣмъ клѣтчатка ткани, то, если будемъ дѣйствовать на окрашенную ткань перекисью водорода, эта послѣдняя перевед-етъ красящіе пигменты, сложные органическія соединенія - въ болѣе простыя безцвѣтныя соединенія CO_2 и H_2O; она сожжетъ эти красящіе пигменты; клѣтчатка-же останется безъ измѣненія

Перекись водорода является весьма цѣннымъ окислителемъ еще потому, что другіе окислители, какъ напр.; хлоръ, въ силу ихъ большой энергичности, часто дѣйствуютъ разрушающимъ образомъ и на самую клѣтчатку ткани, почему и бѣлѣніе посредствомъ, напр., хлора требуетъ извѣстнаго рода технических предосторожностей, которыя оказываются излишними при употребленіи H_2O_2.

Въ практикѣ часто употребляютъ перекись водорода для оживленія старинныхъ масляныхъ картинъ. Это примѣненіе ея основано на слѣдующемъ. - Въ живописи масляными красками играетъ важную роль бѣлая краска - свинцовыя бѣлила, по составу

своему представляющая углекислый свинец $PbCO_3$. Картина, находящаяся въ комнатѣ, подвергается дѣйствію сѣроводорода H_2S - газа, выдѣляющагося при гніеніи органическихъ веществъ, и содержащагося поэтому въ комнатномъ воздухѣ постоянно, хотя и въ очень маломъ количествѣ. H_2S дѣйствуетъ на свинцовыя бѣлила такимъ образомъ, что переводитъ углекислый свинецъ $PbCO_3$, вещество бѣлаго цвѣта, въ сѣрнистый свинецъ PbS, чернаго цвѣта

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

въ силу чего картина темнѣетъ. Но какъ мы уже видѣли, перекись водорода 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. На практикѣ приходится считаться съ нѣкоторыми затрудненіями при выполненіи этой операціи. Такъ, краски дѣлаются на олифѣ, а эта послѣдняя съ теченіемъ времени превращается въ смолистое вещество, которое и

закрываетъ собою слой краскиъ. Такимъ образомъ при обливаніи картины перекисью водорода, эта послѣдняя можетъ не достигнуть до сѣрнистаго свинца PbS, и отсюда является необходимой предварительная операція удаленія этого сѣрнистаго вещества, чтобы она могла внутри рыхлую массу краски.

– Весьма любопытное примѣненіе нашла въ одно время обезцвѣчивающая способность перекиси водорода, вслѣдствіе господствовавшей моды на рыжіе волосы; такъ какъ цвѣтъ волосъ зависитъ отъ растительныхъ пигментовъ, разрушающихся отъ дѣйствія перекиси водорода, то, смачивая волоса нѣкоторое время растворомъ H_2O_2 добивались черные и темные волоса до любого оттѣнка рыжаго цвѣта.

– Для перекиси водорода наблюдаются еще другія реакціи, весьма интересныя; такъ, она разлагается на воду и кислородъ подъ вліяніемъ мелкораздробленныхъ металловъ: платины, золота и т. д.

Причину этого явленія мы разсмотримъ въ связи съ относящейся категоріей реакцій перекиси водорода, а именно: перекись водорода въ присутствіи многихъ кислородныхъ тѣлъ

выдѣляетъ не только свой собственный кислородъ, но и кислородъ тѣхъ веще-ствъ, которыя приведены съ нею въ соприкосновеніе, т.е. перекись водоро-да дѣйствуетъ „возстановляющимъ" образомъ, дѣйствуетъ, какъ „раскис-литель". Такъ, если привести окись серебра Ag_2O въ соприкосновеніе съ H_2O_2, то перекись водорода отнимаетъ отъ окиси серебра кислородъ и от-дѣляетъ половину заключающагося въ себѣ кислорода, такъ что подъ ко-нецъ реакціи образуются только мета-лическое серебро, вода и свободный кис-лородъ. $H_2O_2 + Ag_2O = H_2O + Ag_2 + O_2$.

Это дѣйствіе перекиси водорода на окись серебра можно объяснить слѣдующимъ образомъ. – Серебро принадлежитъ къ бла-городнымъ металламъ, т.е. къ такимъ, которые трудно соединяются съ кисло-родомъ, а, соединившись съ послѣднимъ, даютъ соединенія весьма непрочныя; эта непрочность указываетъ на то, что связь между атомами серебра и кисло-рода въ частицѣ окиси серебра - очень слаба. Въ перекиси водорода мы имѣ-емъ также одинъ атомъ кислорода, связанный очень слабо. Съ другой сто-роны мы знаемъ, при какой темпера-

туръ частицу кислорода можно разъ-
-лить на атомы; такъ, если взять смѣсь
водорода съ кислородомъ, то при низ-
кой температурѣ эти два газа не со-
-единяются, и не соединяются потому,
что оба они находятся въ частицахъ,
и, слѣдов., атомы, какъ водорода, такъ
и кислорода являются связанными. Для
того, чтобы нарушить эту связь, необ-
ходимо, какъ показываетъ опытъ, на-
-рѣваніе выше 400°; слѣдоват., для того,
чтобы разъединить атомы кислорода,
связанные въ частицу, требуется на-
-рѣваніе выше 400°; но эта темпера-
тура гораздо выше той, которая необ-
-ходима для разложенія окиси серебра,
а отсюда уже понятно, что и атомъ
кислорода изъ H_2O_2, и атомъ кислоро-
-да изъ Ag_2O отходятъ, чтобы, соединив-
шись, дать молекулу кислорода.

Основываясь на этомъ, можно объяс-
нить и разлагающее дѣйствіе мел-
кораздробленныхъ металловъ на
перекись водорода. Въ данномъ слу-
-чаѣ это разлагающее дѣйствіе мел-
-кораздробленныхъ металловъ на
перекись водорода объясняется подоб-
но дѣйствію губчатой платины, о
которомъ мы говорили раньше.

Такое-же раскислительное дѣйствіе перекиси водорода можно обнаружить и на марганцово-каліевой соли $KMnO_4$, веществѣ очень богатомъ кислородомъ; если это соединеніе облить перекисью водорода, то оно перейдетъ въ соединеніе болѣе прочное, содержащее менѣе кислорода, а равно и перекись водорода отдастъ часть своего кислорода.

Скажемъ теперь нѣсколько словъ относительно того, какъ обнаружить присутствіе перекиси водорода.

Такъ какъ въ частицѣ H_2O_2 одинъ атомъ кислорода связанъ очень непрочно, то понятно, что пріемы обнаруженія перекиси водорода должны быть сходны съ пріемами обнаруженія присутствія озона. Такъ, перекись водорода разлагаетъ іодистый калій KJ, дѣлая іодъ свободнымъ. Реакція эта идетъ также, какъ и при дѣйствіи озона, но только менѣе энергично, а потому крахмальный клейстеръ, смѣшанный съ KJ, не окрашиваетъ въ синій цвѣтъ прямо отъ перекиси водорода; но для того, чтобы это окрашиваніе произошло, достаточно прибавить къ смѣси ка-

кой-либо соли закиси железа, напр., железнаго купороса.

Присутствіе весьма малыхъ количествъ перекиси водорода легко обнаружить дѣйствіемъ ея на хромовую кислоту въ присутствіи сѣрнаго эфира. Перекись водорода, дѣйствуя на хромовую кислоту (Cr_2O_3) темнокраснаго цвѣта, переводитъ ее въ высшую степень окисленія - надхромовую кислоту (Cr_2O_7), окрашенную въ темносиній цвѣтъ; такимъ образомъ 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 сѣрномъ эфирѣ, причемъ въ такомъ растворѣ она является уже болѣе постоянной; такъ что, взбалтывая перекись водорода, окрашенную съ небольшимъ количествомъ хромовой кислоты, съ сѣрнымъ эфиромъ, можно перевести всю образующуюся надхромовую кис-

лоту въ эфирный растворъ, а такъ какъ эфиръ легче воды, то на поверхности взятаго нами раствора получится слой эфира, окрашенный надхромовой кислотой въ чистой синій цвѣтъ.

Чтобы показать эту реакцію перекиси водорода на опытъ, будемъ готовить H_2O_2 дѣйствіемъ сѣрной кислоты на перекись барія BaO_2 и хромовую кислоту дѣйствіемъ сѣрной-же кислоты на соль хромовой кислоты $K_2Cr_2O_7$ - двухромовокаліевую соль. Для этого въ пробирку помѣщаемъ BaO_2 и дѣйствуемъ на нее разведенной сѣрной кислотой, взятой съ избыткомъ для того, чтобы ея хватило не только на образованіе H_2O_2, но и на образованіе хромовой кислоты изъ двухромовокаліевой соли. Приливъ сѣрнаго эфира, а затѣмъ капли двухромовокаліевой соли, мы сейчасъ-же замѣтимъ окрашиваніе слоя эфира въ чистой синій цвѣтъ.

Окислы.

Кислородъ, какъ было уже выше сказано, даетъ соединенія со всѣми элементами, за исключеніемъ фтора, который пови-

фтором совершенно не способен соединять-ся с кислородом. Эти соединения носят общее название „окислов" и имеют важное теоретическое значение, так как элементы лучше всего характеризуются по их кислородным соединениям. Некоторые элементы, как напр., цинк Zn, алюминий и др., дают с кислородом только одно соединение (окись цинка ZnO, окись алюминия Al_2O_3), но большая часть элементов дает несколько соединений. Такия соединения называются „степенями окисления"; напр., для водорода 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; много степеней окисления дает и металл марганец Mn.

N_2O - закись азота. MnO - закись марганца
NO - окись азота Mn_2O_3 - окись -"-"-
N_2O_3 - азотистый ангидрид Mn_3O_4 - закись-окись -"-
N_2O_4 - азотноватый -"-. MnO_2 - перекись -"-"-
N_2O_5 - азотный -"-"-. Mn_2O_7 - марганцовый [ангидрид
N_2O_7 - ангидрид надазотной кислоты, еще мало изследованный

— Как мы видим, все эти степени окисления обозначаются особыми назва-

ниями, при этомъ, если элементъ имѣетъ только одну степень окисленія, то ее въ большинствѣ случаевъ называютъ „окисью", если онъ образуетъ двѣ степени окисленія, то низшую степень окисленія называютъ „закисью". Если элементъ даетъ нѣсколько степеней окисленія, то имъ даютъ названія изъ числа вышеуказанныхъ, руководствуясь часто при этомъ не количествомъ заключающагося въ нихъ кислорода, а только ихъ химическимъ характеромъ. Такъ, „перекисью" называютъ оксидъ, не дающій солей ни съ кислотами, ни съ основаніями; „ангидридомъ" - оксидъ, дающій соли съ основаніями. Поэтому иногда окислы даютъ и другія, болѣе соотвѣтствующія имъ названія; такъ, кромѣ окиси серебра Ag_2O, существуетъ еще другой оксидъ, весьма непрочный, состава Ag_4O, который называютъ „нефокисью"; желѣзо, кромѣ закиси FeO и окиси Fe_2O_3, имѣетъ еще оксидъ, стоящій по составу между двумя этими: $Fe_3O_4 = FeO + Fe_2O_3$; этотъ оксидъ наз. „закисью-окисью" желѣза.

Когда элементъ даетъ нѣсколько степеней окисленія, то для различія этихъ степеней употребляютъ измѣненное

прилагательное, происходящее отъ названія этого элемента, образовавшаго окись; прилагательное это оканчиваютъ на „ная" для обозначенія высшей степени окисленія, и на „истая" - для обозначенія низшей степени окисленія. Такъ напр., желѣзистая окись и желѣзная окись - все равно, что закись и окись желѣза.
Если данное простое тѣло образуетъ одинъ ангидридъ, то его названіе 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 это 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 двухъ этихъ разрядовъ элементовъ съ химической точки зрѣнія. Здѣсь контрастъ этихъ двухъ группъ элементовъ проявляется съ особенной рѣзкостью. Представимъ себѣ нѣсколько элементовъ изъ той и другой группы.

Металлоиды	Металлы
S	Na
P	Fe
N	Cu
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, соотвѣтствующіе молекулярнымъ соединеніямъ или соединеніямъ съ кристаллизаціонной водой. Наоборотъ, элементы изъ различныхъ рядовъ, т. е. металлоиды и металлы соединяются между собою очень энергично, давая очень прочныя соединенія; такъ, при сое-

финеніи серы съ желѣзомъ или мѣдью замѣчается отдѣленіе тепла и свѣта и происходитъ горѣніе.

Все вышесказанное наблюдается съ особенною яркостью въ стремленіи къ соединенію между собою металлическихъ и металлоидныхъ окисловъ:

ок. металлоидовъ	ок. металловъ
Cl_2O	Na_2O
SO_3	Fe_2O_3
P_2O_5	CuO
N_2O_5	Al_2O_3

Металлоидные окислы почти не соединяются между собою, равно какъ и окислы металловъ, но стремленіе къ соединенію между металлоидными и металлическими окислами очень сильно; напр., окись мѣди CuO, соединяясь съ сѣрнымъ ангидридомъ SO_3 образуетъ очень прочное соединеніе $CuSO_4$, сѣрнокислую мѣдь (мѣдный купоросъ)

— Всѣ указанныя условія служатъ первымъ признакомъ различія металлоидовъ и металловъ.

— Второй признакъ различія основанъ на томъ, какъ они относятся къ дѣйствію электричества. Если разлагать какое-либо соединеніе металла съ металлоидомъ гальваническимъ токомъ, то на положительномъ полюсѣ всегда выдѣляется металлоидъ, а на отрицательномъ - металлъ; поэтому металлы вообще будутъ электроположительны,

а металлоиды - электроотрицательны.

Точно также при действіи гальванического тока на соединеніе металлического окисла съ металлоидным на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется обыкновенно металлическій окисель, а на положительномъ - металлоидный.

Вслѣдствіе такой противоположности въ свойствахъ два ряда окисловъ носятъ еще особыя названія, а именно: металлическіе окислы называются „основными окислами", а металлоидные „кислотными окислами". -

Значеніе этихъ названій объясняется свойствами соединеній этихъ окисловъ съ водою. -

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

$$K_2O + H_2O = 2KHO$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

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 составляют „кислоты".
Этот разрядъ гидратовъ окисловъ характеризуется прежде всего кислымъ вкусомъ; исключеніе составляютъ лишь тѣ немногія кислоты, которыя нерастворимы въ водѣ, а, слѣдов., и въ слюнѣ, и которыя поэтому не могутъ произвести впечатлѣнія на нашъ органъ вкуса; къ такимъ кислотамъ принадлежитъ, напр., кремневая.
Д-алѣе - кислоты способны реагировать съ углекислыми солями (мѣлъ, мраморъ, сода и др.), вытѣсняя изъ нихъ углекислоту; внѣшнимъ образомъ это показывается тѣмъ, что замѣчается шипѣніе, вслѣдствіе выдѣленія углекислоты.
Этотъ признакъ основанъ на томъ, что углекислота представляетъ собою одну изъ слабыхъ кислотъ (слабое ея лишь синильная кислота HCN) и потому можетъ вытѣсняться почти всѣми другими кислотами. - Наконецъ третій признакъ кислоты состоитъ въ способности измѣнять цвѣтъ нѣкоторыхъ растительныхъ пигментовъ; такъ, синій цвѣтъ лакмуса измѣняется подъ дѣйствіемъ кислотъ въ красный.
Вторую группу гидратовъ составляютъ „основанія" или „щелочи", которыя

по свойствамъ своимъ представляютъ прямую противоположность кислотамъ. Они также имѣютъ свой характерный вкусъ-щелочной (вкусъ щелочи, мыла); на углекислыя соли они не дѣйствуютъ, а на лакмусъ дѣйствуютъ обратно, т.е. лакмусъ, окрашенный кислотой въ красный цвѣтъ, они измѣняютъ въ первоначальный синій. - Существуютъ растительные пигменты, на которые кислоты не дѣй-
-ствуютъ, а основанія дѣйствуютъ.
Къ такимъ относится желтый пигментъ дерева „куркума", окрашивающій-
-ся подъ дѣйствіемъ основаній въ бурый цвѣтъ; но при обыкновенной крѣпости раствора сразу побурѣнія не замѣчается и оно становится яснымъ 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 свой-
-ства, какъ 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, обра-

гия азотнонатровую соль:

$$NHO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O.$$

Замѣтимъ при этомъ, что при образованіи солей всегда попутно образуется и вода, что весьма характерно.

Соль, продуктъ взаимодѣйствія кислотъ и основаній, представляетъ собою тѣло, среднее по отношенію къ ихъ свойствамъ; съ точки зрѣнія состава она, какъ видно изъ формулъ ($NaNO_3$, Na_2SO_4), „представляетъ кислоту, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ".-

Прежде считали, что причиною кислотныхъ свойствъ кислоты, самой существенной частью ея является кислородъ, но этотъ взглядъ оказывается въ настоящее время не совсѣмъ справедливымъ, такъ какъ со времени его установленія открытъ цѣлый рядъ кислотъ, не содержащихъ вовсе кислорода; такъ, водородныя соединенія галлоидовъ HCl, HBr по свойствамъ своимъ представляютъ очень энергичныя кислоты, а между тѣмъ они не содержатъ кислорода. Правильнѣе принять, что болѣе важную роль здѣсь играетъ водородъ, и, смотря по тому съ чѣмъ онъ соединяется, получаются основанія или кислоты. Подтвержденіемъ этому служитъ тотъ фактъ, что кислотныя

свойства многихъ металлоидныхъ окис-
-ловъ обнаруживаются только въ присут-
-ствіи воды, когда эти окислы являются,
слѣд., уже въ видѣ гидратовъ, т. е. тогда,
когда кромѣ кислорода присутствуетъ и
водородъ. Напримѣръ, если растворить
сѣрнистый ангидридъ SO_2 въ безводномъ спи-
-ртѣ, то этотъ растворъ не показываетъ
кислотныхъ свойствъ: не разлагаетъ, напр.,
съ шипѣніемъ углекислыхъ солей; но если
къ этому раствору прилить воды, то тот-
часъ-же наблюдается разложеніе углекис-
-лыхъ солей съ выдѣленіемъ углекислоты.

Такимъ образомъ оказывается, что кис-
-лотный характеръ тѣлъ зависитъ глав-
нымъ образомъ отъ водорода; но все та-
ки нельзя безусловно отрицать и значе-
нія присутствія кислорода, такъ какъ
нѣкоторые основные окислы по присое-
-диненіи къ нимъ новаго количества кис-
-лорода превращаются въ кислотные.
Такъ, закись марганца $Mn O$ даетъ гид-
ратъ $Mn H_2 O_2$, представляющій собою
очень энергичное основаніе. Если будемъ
увеличивать въ $Mn O$ содержаніе кислорода,
то получимъ $Mn_2 O_3$ – окись марганца, –
уже менѣе энергичное основаніе; въ $Mn O_2$ –
перекиси марганца накопилось уже сто-
-лько кислорода, что это вещество безраз-

личное, т. е. не дающее солей при реакціяхъ 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.

Эта группа заключаетъ въ себѣ четыре элемента, до чрезвычайности схожихъ между собою: хлоръ Cl, бромъ Br, іодъ J и фторъ F. Располагая ихъ въ порядкѣ атомнаго вѣса, получимъ:

F	Cl	Br	J
19	35,5	80	127.

Особенно сходны между собою Cl, Br и J, и въ химическомъ отношеніи это сходство выражается въ одинаковости реакц.

Какъ Cl энергично реагируетъ съ металлами, такъ и J, и Br, и N.; къ кислороду у всѣхъ у нихъ самое слабое сродство, а у фтора, какъ мы уже знаемъ, этого сродства совсѣмъ нѣтъ; съ водородомъ всѣ они соединяются очень энергично съ выдѣленіемъ большого количества тепла, образуя при этомъ соединенія, составъ которыхъ выражается одинаковыми формулами, а именно: HCl, HBr, HJ, HF; всѣ эти соединенія представляютъ собою газы безцвѣтные, съ острымъ запахомъ, чрезвычайно энергично растворимые въ водѣ съ выдѣленіемъ тепла; насыщенные растворы всѣ представляютъ собою безцвѣтныя, дымящіяся жидкости и всѣ суть сильныя кислоты. Сходство, словомъ, въ реакціяхъ полнѣйшее.
— Начнемъ наше изученіе свойствъ элементовъ этой группы съ элемента, наиболѣе распространеннаго изъ нихъ въ природѣ, именно съ хлора.

Хлоръ. Cl.=35,5.

Обладая весьма сильнымъ сродствомъ ко многимъ тѣламъ, хлоръ въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается;

въ связанномъ-же состояніи онъ находится въ громадномъ количествѣ. Самое распространенное соединеніе его – это поваренная или каменная соль, представляющая соединеніе его съ металломъ натріемъ - хлористый натрій NaCl; въ нѣкоторыхъ водахъ, а въ особенности въ морской водѣ, равно какъ и въ нѣкоторыхъ пластахъ земли находятся значительныя количества этого вещества или въ твердомъ видѣ или въ состояніи водного раствора. –

Хлоръ былъ открытъ въ 1774 году шведскимъ химикомъ Шеле, но только изслѣдованія Гей-Люссака и Тенара во Франціи и Дэви въ Англіи (1811 г.) установили его элементарную природу. –

Для полученія хлора служитъ обыкновенно водородное его соединеніе, - хлористоводородная кислота HCl, извѣстная также подъ именемъ „соляной" кислоты. Чтобы получить изъ нея хлоръ, надо отнять отъ нея либо соединенный съ послѣднимъ водородъ, этого достигнуть оказывается очень легко, пользуясь свойствомъ хлора не соединяться прямо съ кислородомъ: дѣйствуя на HCl кислородомъ, мы получимъ свободный хлоръ. Но такъ какъ дѣйствовать прямо свободнымъ кислородомъ оказывается неудобнымъ, то пользуются веществами, богатыми кис-

хлоромъ и легко его отдающими; къ такимъ веществамъ принадлежатъ перекиси, а изъ перекисей для добыванія хлора пользуются обыкновенно перекисью марганца MnO_2.

Если возьмемъ водный растворъ хлористоводородной кислоты, обольемъ имъ перекись марганца и будемъ смѣсь подогрѣвать, то замѣтимъ выдѣленіе хлора. Но если, наоборотъ, мы будемъ дѣйствовать хлористоводородной кислотой на MnO_2 на холоду, то выдѣленія хлора не замѣтимъ, а получимъ темнобурую жидкость, представляющую собою хлорное соединеніе марганца $MnCl_4$:

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

Получающееся соединеніе марганца съ хлоромъ $MnCl_4$ весьма непостоянно; оно распадается на Cl и на низшую степень окисленія, содержащую меньше хлора, — двухлористый марганецъ $MnCl_2$.

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

На практикѣ не берутъ обыкновенно готоваго хлороводорода, а получаютъ его тутъ-же дѣйствіемъ сѣрной кислоты на хлористый натрій:

$$2NaCl + SH_2O_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Такимъ образомъ для полученія хлора нужно взять сѣрной кислоты, перекиси марганца и поваренной соли и смѣсь эту

подвергнуть нагреванію, необходимому для разложенія образующаяся $MnCl_4$. Крѣпость разложенія здѣсь та-же самая, что и въ предыдущей реакціи полученія хлора, потому что сѣрная кислота съ NaCl выдѣляетъ хлористый водородъ, а этотъ послѣдній дѣйствуетъ на перекись марганца, результатомъ чего и является выдѣленіе хлора; но остатокъ разложенія здѣсь будетъ иной, а именно: не $MnCl_2$, а $MnSO_4$, такъ какъ сѣрная кислота, дѣйствуя въ свою очередь на $MnCl_2$, образуетъ HCl и $MnSO_4$, такъ что реакцію можно написать такъ:

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

Свойства. Хлоръ представляетъ собою газъ желто-зеленаго цвѣта съ сильнымъ удушливымъ запахомъ. Уд. вѣсъ его = 35,5 (H = 1) или 2,45 (воздухъ = 1). Растворимость его въ водѣ довольно большая по сравненію съ постоянными газами, а именно: 1 об. воды при обыкновенной температурѣ растворяетъ около 2½ об. хлора. Получаемый при этомъ водный растворъ хлора носитъ названіе „хлорной воды" и обладаетъ всѣми свойствами хлора, почему его часто и употребляютъ вмѣсто послѣдняго въ медицинской и лабораторной практикѣ. — Самъ такой насыщен-

ный растворъ хлора въ водѣ охлаждать ниже 0°, то образуется особое молекулярное соединеніе въ видѣ кристалловъ состава $Cl_2 . 10H_2O$, существующее лишь при низкихъ температурахъ. - Хлоръ довольно легко сгущается въ жидкость (при обыкнов. температурѣ подъ давленіемъ 4-хъ атмосферъ или при нормальномъ давленіи - понижеміемъ температуры до (-40°), и въ такомъ видѣ представляетъ собою подвижную жидкость темнаго желтозеленаго цвѣта съ удѣл. вѣсомъ 1,3 (вода = 1)

При добываніи хлора мы имѣемъ возможность принимать обычные пріемы собиранія газовъ, т. е. надъ водою или ртутью; надъ ртутью нельзя собирать хлоръ потому, что онъ прямо соединяется со ртутью, какъ и со многими другими металлами; надъ водою - потому, что въ послѣдней хлоръ растворяется, хотя впрочемъ растворимость его въ теплой и соленой водѣ очень мала. Поэтому хлоръ можно собирать или надъ водой, насыщенной поваренной солью, или-же, пользуясь его большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, прямо въ сосудъ, пропустивши газоотводную трубку до дна этого послѣд-

няго; хлоръ будетъ ложиться на дно сосуда, вытѣснять воздухъ и такимъ образомъ наполнять сосудъ; благодаря же его цвѣту легко видѣть, когда весь сосудъ будетъ имъ наполненъ.

По своему химическому характеру хлоръ представляетъ весьма энергичный элементъ; онъ соединяется прямо почти со всѣми элементами; исключенія составляютъ лишь азотъ, углеродъ и кислородъ, но и съ ними хлоръ можетъ соединять-ся косвеннымъ путемъ, давая непрочныя соединенія.

Многіе металлы, введенные въ атмосферу хлора, тотчасъ съ поглощеніемъ соединяются и даютъ хлористые металлы. Такое соединеніе совершается иногда очень быстро, съ отдѣленіемъ тепла и свѣта, т. е. металлы горятъ въ хлорѣ. Порошкообразные металлы горятъ при этомъ даже безъ предварительнаго нагрѣванія ихъ; такъ, мелкій порошокъ сурьмы, внесенный въ атмосферу хлора, горитъ яркимъ пламенемъ, съ образованіемъ бѣлаго дыма, представляющаго изъ себя продуктъ прямого соединенія сурьмы съ хлоромъ - треххлористую сурьму $SbCl_3$. Особенно большимъ сродствомъ къ хлору обладаетъ по

отношению къ водороду. Такъ, струя водорода горитъ въ атмосферѣ хлора, а смѣсь водорода и хлора въ равныхъ объемахъ сильно взрываетъ отъ дѣйствія прямыхъ солнечныхъ лучей. Сродство хлора къ водороду столь велико, что оно проявляется даже по отношенію къ водороду связанному, находящемуся въ соединеніяхъ. Такъ, свѣтильный газъ, представляющій собою смѣсь нѣсколькихъ соединеній водорода съ углеродомъ, зажженный на воздухѣ, продолжаетъ горѣть въ атмосферѣ хлора, но горитъ тусклымъ, сильно коптящимъ пламенемъ. Послѣднее обстоятельство объясняется слѣдующимъ образомъ: такъ какъ хлоръ не соединяется прямо съ углеродомъ, то онъ при накаливаніи соединенія водорода съ углеродомъ отнимаетъ у этого соединенія водородъ; углеродъ-же выдѣляется въ свободномъ состояніи, образуя копоть.

Вообще на всѣ органическія вещества хлоръ дѣйствуетъ очень сильно, и дѣйствіе это состоитъ въ томъ; что онъ отнимаетъ водородъ. Этимъ объясняется то обстоятельство, что хлоръ при вдыханіи его даже въ малыхъ количествахъ раздражаетъ дыхательные ор-

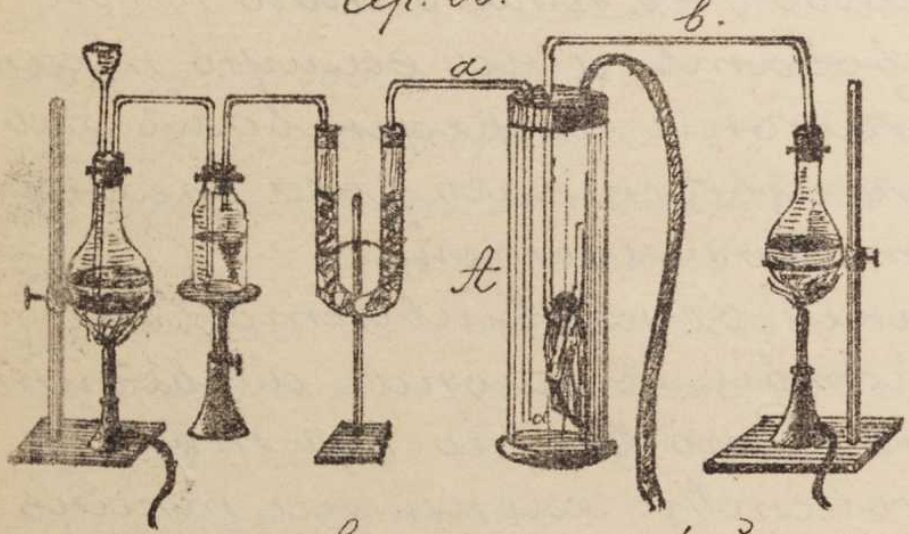
ганы; при вдыхании же болѣе или менѣе значительнаго количества хлора онъ производитъ воспаленіе слизистой оболочки дыхательныхъ путей, дѣйствуя разрушительно на ткани легкихъ. На этомъ же свойствѣ хлора основано и примѣненіе его въ практикѣ для бѣленія тканей, массы для писчей бумаги, словомъ, всего, состоящаго изъ клѣтчатки, окрашенной растительными пигментами. Въ этомъ случаѣ хлоръ дѣйствуетъ на красящее вещество клѣтчатки, измѣняетъ его и превращаетъ въ безцвѣтное вещество, но послѣ того начинаетъ дѣйствовать и на самую ткань; поэтому то бѣленіе посредствомъ хлора и требуетъ извѣстнаго рода технических предосторожностей. -

Бѣленіе тканей обусловливается не прямымъ дѣйствіемъ хлора, а сводится къ окисленію. Это видно изъ того, что бѣлящее дѣйствіе хлора на ткань сказывается лишь въ присутствіи воды, а отсюда окислительную реакцію можно представить себѣ такъ, что Cl отнимаетъ водородъ у воды, а кислородъ послѣдней уже дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ на растительные пигменты.

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

Что дѣйствительно хлоръ отнимаетъ водородъ у воды можно видѣть изъ слѣдующаго: если наполнимъ цилиндръ хлорной водой и выставимъ его на свѣтъ, то въ скоромъ времени замѣтимъ выдѣленіе изъ хлорной воды пузырьковъ газа, газъ этотъ, оказывается, кислородомъ. Показать на опытѣ, что сильная бѣлящія состоитъ въ окисленіи, а не въ прямомъ дѣйствіи хлора, можно слѣдующимъ образомъ. Въ цилиндръ A (Сер. 33) повѣшенъ кусокъ ткани, окрашенной ализариномъ въ красный цвѣтъ.

Сер. 33.



Если по трубкѣ a, доходящей почти до дна сосуда A, будемъ пропускать хлоръ хорошо высушенный, то не замѣтимъ никакого обезцвѣчивающаго дѣйствія хлора на ткань. Но если по трубкѣ b мы пустимъ въ цилиндръ A водяной паръ, то лишь только этотъ послѣдній коснется ткани, тотчасъ-же начнется уничтоженіе красной краски-

та, и въ теченіе очень коротkаго промежутка времени ткань совершенно обезцвѣчивается.

Бромъ (Br=80).

Бромъ значительно меньше распространенъ въ природѣ, чѣмъ хлоръ, или, правильнѣе сказать, онъ также распространенъ въ природѣ, какъ и хлоръ, ибо онъ является почти всегда спутникомъ этого послѣдняго, но только бромъ встрѣчается въ гораздо меньшихъ количествахъ.

Главный источникъ брома въ природѣ—это морская вода, въ которой онъ находится въ видѣ соединеній съ металлами, какъ и хлоръ, главнымъ образомъ въ видѣ бромистаго натрія $NaBr$; нѣкоторые минеральные источники содержатъ также бромистые металлы всегда въ подмѣсі къ избытку хлористаго натрія; наконецъ, соединенія брома съ металлами находятся всегда и въ верхнихъ слояхъ соляныхъ залежей.—

Полученіе. Полученіе брома вполнѣ аналогично полученію хлора, т. е. смѣсь перекиси марганца и бромистаго натрія обливаютъ сѣрной кислотой и за-

тѣмъ 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 называемыхъ „маточныхъ разсоловъ", остающихся послѣ выдѣленія изъ морской воды хлористаго натрія или поваренной соли. Для полученія изъ морской воды, воды соляныхъ озеръ поваренной соли эту послѣднюю подвергаютъ выпариванію: по мѣрѣ испаренія воды концентрація раствора все болѣе и болѣе увеличивается и наконецъ находящаяся въ немъ соль начинаетъ выдѣляться въ видѣ кристалловъ (выкристаллизовываться). При этомъ количество каждой выдѣляющейся изъ раствора соли зависитъ, понятно, отъ количества, въ которомъ содержалась эта соль въ растворѣ и отъ способности ея къ растворенію: чѣмъ болѣе растворимость соли въ водѣ и чѣмъ меньшее количество ея находится въ растворѣ, тѣмъ позднѣе такая соль начинаетъ выкристаллизовываться. Изъ морской воды при испареніи ея прежде всего выдѣляется хлористый натрій

NaCl; другія-же соли, заключающіяся въ ней какъ-то: бромистый натрій NaBr, магнезіальныя соли еще долго не выкристаллизовываются. Когда хлористаго натрія выкристаллизовалось уже значительное количество и, слѣдовательно, въ растворѣ его осталось мало, то остающаяся жидкость, такъ наз. „маточный разсолъ", содержащая въ себѣ остатокъ NaCl, нѣкоторое количество NaBr и другія соли, идетъ на полученіе брома. Въ такихъ маточныхъ разсолахъ, остающихся при испареніи морской воды, французскій ученый Баларъ и открылъ бромъ въ 1826 г.

Изъ смѣси растворовъ солей въ маточномъ разсолѣ легко выкристаллизовать Br, пользуясь тѣмъ, что Br очень сходенъ съ Cl, но энергія его слабѣе, и потому Cl вытѣсняетъ Br изъ его соединеній съ Na, K, Mg, Ca и другими металлами. Для этого въ заводской практикѣ въ особомъ аппаратѣ приготовляютъ хлоръ и его пропускаютъ черезъ нагрѣтые маточные разсолы; тогда Cl вытѣсняетъ Br, который и переходитъ

Иногда-же употребляютъ другой пріемъ для полученія Br, основанный на томъ, что бромистые металлы легче

разлагаются серной кислотой, чтъмъ металлы хлористые. Добываніе по этому способу ведется такъ: берется маточный разсолъ, опредѣляется анализомъ количество находящагося въ немъ брома, вычисляется количество серной кислоты и перекиси марганца MnO_2, необходимыя для того, чтобы выдѣлить весь этотъ бромъ и чтобы при этомъ не произошло выдѣленія хлора, и затѣмъ ровно такое количество этихъ веществъ прибавляютъ къ маточному разсолу. Тогда бромъ выдѣляется въ свободномъ состояніи въ видѣ жидкости, которую и перегоняютъ. Послѣ первой перегонки бромъ получается въ соединеніи съ водою; воду эту удаляютъ, встряхивая полученный бромъ съ серной кислотой, причемъ такъ какъ Вг тяжелѣе серной кислоты, то онъ и осѣдаетъ на дно; затѣмъ его подвергаютъ вторичной перегонкѣ.

Свойства. Бромъ представляетъ собою жидкость темнокраснаго цвѣта съ сильнымъ характернымъ запахомъ, легко дающую темнокрасные пары. Уд. вѣсъ жидкаго брома при $0^\circ = 3,18$ (вода = 1), плотность его па-

ровъ = 80 (H = 1); точка кипѣнія = 63°
Br въ водѣ Br растворяется подобно хло-ру; растворъ имѣетъ желтовато-красный цвѣтъ и носитъ названіе бромной воды. При охлажденіи бромной воды ниже 0° выдѣляются красные кристаллы состава $Br_2 . 10H_2O$. Br въ спиртѣ, эфирѣ и т. п. Бромъ растворяется еще легче, чѣмъ въ водѣ.
Br въ химическомъ отношеніи Br чрезвычайно схожъ съ хлоромъ, но обладаетъ нѣсколько меньшей энергіей, почему Бромъ и вытѣсняется хлоромъ изъ очень многихъ соединеній; съ H Бромъ соединяется также лишь при нагрѣваніи, а не при одномъ лишь дѣйствіи солнечнаго свѣта, какъ хлоръ

Іодъ (J = 127)

Іодъ также, какъ и Br сопровождаетъ въ природѣ хлоръ, но встрѣчается онъ еще въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ Бромъ, такъ что переработка маточныхъ разсоловъ на іодъ является невыгодной.
Для добыванія-же іода пользуются однимъ общимъ свойствомъ растеній, а именно всѣ растенія для своего произрастанія требуютъ нѣкоторыхъ ми-

ментовъ, которые они и получаютъ изъ окружающей ихъ среды - земли или воды въ видѣ соединений этихъ элементовъ. Такъ, всѣ сухопутныя растенія выбираютъ изъ почвы соли калія; солей калія въ почвѣ содержится очень мало, но растенія концентрируютъ ихъ въ своемъ организмѣ, и если сжечь эти растенія и использовать полученную золу, то въ этой послѣдней мы найдемъ уже порядочное количество этихъ солей. Иногда растенія выбираютъ и концентрируютъ въ своемъ организмѣ элементы, столь мало содержащіяся въ почвѣ, что ихъ нельзя даже обнаружить; къ числу такихъ элементовъ принадлежитъ литій, и однако-же табачная зола содержитъ этотъ послѣдній уже въ значительномъ количествѣ. Подобнымъ обстоятельствомъ и пользуются для добыванія іода. - Морскія водоросли выбираютъ изъ воды, растворенныя въ ней соединенія іода, главнымъ образомъ іодистый натрій NaJ и сосредоточиваютъ ихъ въ своемъ организмѣ, такъ что зола морскихъ водорослей содержитъ эти соединенія іода уже въ значительно большемъ количествѣ, чѣмъ морская вода. Въ золѣ

морскихъ растеній іодъ и былъ открытъ Куртуа въ 1811 году. Золу морскихъ водорослей и употребляютъ для полученія іода, причемъ поступаютъ такъже, какъ и при полученіи брома, т.е. пользуются тѣмъ, что іодъ обладаетъ наислабѣйшей энергіей, сравнительно съ хлоромъ и бромомъ. При этомъ для выдѣленія іода пользуются обыкновенно не сѣрной кислотой и перекисью марганца, а прямо свободнымъ хлоромъ. Для этого золу морскихъ растеній подвергаютъ выщелачиванію, т.е. дѣйствію нагрѣтой воды, которая и извлекаетъ изъ золы всѣ растворимыя вещества. На полученные при испареніи такихъ щелоковъ маточные разсолы и дѣйствуютъ хлорной водой, результатомъ чего является выдѣленіе іода въ свободномъ состояніи, отъ котораго растворъ окрашивается въ бурый цвѣтъ. Но надо наблюдать, чтобы не было взято избытка хлора, такъ какъ хлоръ, соединяясь съ іодомъ, даетъ бездѣятное соединеніе. — Изъ получившейся бурой массы іодъ выдѣляется нагрѣваніемъ; но при этомъ онъ получается обыкновенно нечистымъ, а содержитъ еще нѣко-

торыя примѣси. Чтобы получить чистый іодъ, его возгоняютъ, причемъ онъ прямо изъ паровъ переходитъ въ кристаллическое состояніе и осаждается въ охлаждаемыхъ частяхъ аппарата въ видѣ листоватыхъ кристалловъ чернovато-сѣраго цвѣта съ металлическимъ блескомъ.

Свойства. Іодъ представляетъ собою твердое кристаллическое тѣло чернovато-сѣраго цвѣта съ металлическимъ блескомъ. Онъ хрупокъ, легко растирается въ порошокъ почти чернаго цвѣта; обладаетъ запахомъ, слегка напоминающимъ характерный запахъ хлора. Удѣл. вѣсъ твердаго іода = 4,95 (вода = 1). При 107° онъ плавится, а при 180° онъ перегоняется. Пары его имѣютъ красивый фіолетовый цвѣтъ; плотность ихъ = 127 (H = 1) или 8,7 (воздухъ = 1). Впрочемъ пары іода получаются при гораздо меньшемъ нагрѣваніи, даже при обыкновенной температурѣ, но при этомъ онъ не переходитъ черезъ жидкое состояніе, а прямо изъ твердаго состоянія обращается въ парообразное „возгоняется". При охлажденіи эти пары также прямо переходятъ въ

твердое кристаллическое состояніе
Въ водѣ J растворяется очень мало, причемъ растворъ очень сходенъ съ растворомъ въ водѣ брома и хлора и дѣйствуетъ также дѣлящимъ образомъ, но уже гораздо слабѣе, чѣмъ бромная и хлорная вода. Нѣсколько лучше J растворяется въ спиртѣ, причемъ растворъ носитъ названіе „іодовой тинктуры". Обыкновенно въ водѣ и спиртѣ іодъ растворяется съ желтоватымъ окрашиваніемъ, но въ нѣкоторыхъ другихъ жидкостяхъ, съ которыми онъ не соединяется, онъ растворяется съ тѣмъ цвѣтомъ, который свойственъ его парамъ. Такъ, въ сѣрнистомъ углеродѣ іодъ растворяется съ фіолетовымъ окрашиваніемъ. 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, чѣмъ Br; поэтому-то J вытѣсняется хлоромъ и бромомъ изъ его соединеній съ металлами, и хотя J и соединяется съ водородомъ,

но это соединение очень непрочное.
Изъ химическихъ реакцій іода весьма замѣчательна его реакція на крахмалъ, служащая показателемъ присутствія озона. Съ крахмаломъ іодъ даетъ соединеніе, окрашенное въ темносиній цвѣтъ; соединеніе это особаго типа, принадлежащее къ растворенію твёрдаго тѣла въ твердомъ-же. Что это такъ, что соединеніе это приближается къ растворамъ, на это указываетъ то обстоятельство, что синее окрашиваніе этого соединенія 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 Іодъ употребляется въ медицинѣ, какъ средство, производящее легкое наружное воспаленіе верхняго слоя кожи - эпидермисъ. —

Фторъ (F=19)

Фторъ, вслѣдствіе своей крайней энергіи, не встрѣчается въ свободномъ состояніи въ природѣ; въ связа-

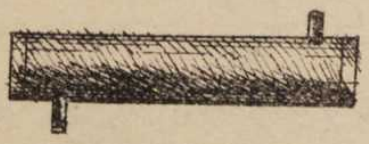
номъ-же состояніи онъ встрѣчается довольно часто, главнымъ образомъ въ видѣ минерала „плавиковаго шпата", представляющаго собой соединеніе фтора съ кальціемъ, фтористый кальцій CaF_2. Названіе „плавиковый шпатъ" этотъ минералъ получилъ потому, что онъ придаетъ легкоплавкость рудянымъ примѣсямъ при выплавкѣ металловъ. - Кромѣ плавиковаго шпата фторъ встрѣчается въ довольно значительныхъ количествахъ и въ другихъ минералахъ, напр. въ фосфоритѣ, криолитѣ и т. д. Въ весьма малыхъ количествахъ онъ былъ также во многихъ веществахъ, напр., въ тѣлѣ животныхъ, въ крови, мочѣ, костяхъ.

Фторъ представляетъ собою элементъ настолько энергичный, что эта причина и препятствовала долгое время полученію его свободнымъ. Причина этихъ 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 фторъ 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, потому что онъ при образованіи моментально вступалъ въ соединеніе съ кремневой кислотой.

Лишь недавно французскому ученому Муассану удалось получить свободный фторъ электролизомъ двойной соли, состоящей изъ фтористаго натрія и фтористаго водорода: NaF. HF. Электролизъ производился въ платиновомъ сосудѣ, причемъ электродами служили угли. Подъ дѣйствіемъ тока эта двойная соль разлагалась и фторъ выдѣлялся на положительномъ электродѣ; при этомъ онъ оказался газомъ. Муассану удалось наблюдать и цвѣтъ газообразнаго фтора, для чего онъ поступалъ слѣдующимъ образомъ. Бралъ платиновую трубку съ двумя тубулусами, закрытую на концахъ отшлифованными

Чер. 34.



пластинками изъ безцвѣтнаго прозрачнаго плавиковаго шпата, на который фторъ не дѣйствуетъ. (Чер. 34.) Трубку онъ помѣщалъ нѣсколько наклонно, а

затемъ черезъ нижній тубулусъ пропускалъ въ трубку фторъ, который, обладая довольно большимъ удѣльнымъ вѣсомъ, наполнялъ всю трубку; о томъ, что вся трубка была уже наполнена фторомъ, 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 теоретической, а именно: не 1,3, а 1,25.

Если въ трубку, наполненную фторомъ, впустить нѣсколько капель воды, то послѣдняя моментально разлагается фторомъ, причемъ наблюдается синій цвѣтъ отъ образующагося озона. Но такъ какъ озонъ непроченъ и тотчасъ-же распадается, то синій цвѣтъ постепенно ослабѣваетъ и наконецъ совершенно исчезаетъ.

Наконецъ, въ теченіи послѣдняго лѣта Муассанъ сгустилъ фторъ посредствомъ сильнаго лишь охлажденія, не прибѣгая

уменьшенного давления. Оказалось при этомъ, что, если пропускать фторъ черезъ такую холодную среду, въ которой жидкій кислородъ кипитъ при атмосферномъ давленіи (-181°), то онъ еще не сгущается при этихъ условіяхъ въ жидкость; но если заставить кислородъ кипѣть подъ уменьшеннымъ давленіемъ, то F сгущается; отсюда точка его кипѣнія была опредѣлена (-184°). Этотъ сжиженный фторъ имѣетъ цвѣтъ такой-же, какъ и газообразный фторъ, но болѣе густой.

Интересно отношеніе сгущеннаго фтора къ кислороду; съ послѣднимъ онъ даетъ какое-то кристаллическое въ видѣ хлопьевъ соединеніе, разлагающееся при нагрѣваніи съ вспышкой. Вообще изслѣдованія надъ элементами при низкихъ температурахъ дали результаты, которые до извѣстной степени можно было предвидѣть, а именно, что энергія элементовъ ослабѣваетъ съ понижеміемъ температуры; полученіе-же въ данномъ случаѣ этого хлопчатаго соединенія представляетъ собою очень замѣчательный и странный фактъ.

Если мы сравним четыре разсмотренные нами элемента: фтор, хлор, бром и иод, то увидим в них замечательный пример сходственных элементов, располагающихся по своим физическим свойствам в тот-же порядке, в каком они стоят по своему атомному весу. Это мы можем видеть в прилагаемой таблице.

Названия элемен.	F.	Cl.	Br.	J
Атомные веса	19.	35,5	80	127.
Состоян. при об. t°	Газ Гр. сг.	Газ легко сж.	Жидк.	Твер. J.
Цвет	Светл. жел-зел.	Желто-зел.	Крас-бур.	Почти черн.
Уд. вес в жид. сост.	- " -	1,3	3	4,9
Температ. плавлен.	- " -	- " -	-25°	+107°
Темпер. кипения	-184°	-40°	+63	+180°.

Подобная-же постепенность замечается и в химических свойствах галоидов. Так, сродство к водороду и металлам уменьшается с увеличением атомного веса: наибольшим сродством обладает фтор, наименьшим иод. По отношению к кислороду замечается совершенно обратное: чем более атомный вес галоида, тем энергичнее он соединяется с кислородом; так, самыя прочныя кислородныя соединения образует иод, менее прочныя Br и Cl; для фтора-же вовсе неизвестно кислород-

ныхъ соединений.

Водородныя соединенія галоидовъ.

Всѣ четыре разсмотрѣнные нами галоида даютъ съ водородомъ соединенія одинаковаго типа: фтороводородъ HFl, хлороводородъ ClH, бромоводородъ BrH и іодоводородъ JH. Соединенія эти въ высшей степени сходны между собою по ихъ свойствамъ: всѣ четыре при обыкновенной температурѣ суть безцвѣтные газы съ острымъ запахомъ, сильно дымящіеся на воздухѣ. Это свойство дымиться на воздухѣ зависитъ отъ сильнаго сродства этихъ соединений къ водѣ; они притягиваютъ воду, находящуюся въ воздухѣ въ видѣ пара и переводятъ ее въ капельно-жидкое состояніе, что производитъ на глазъ впечатлѣніе дыма. Это сродство къ водѣ у всѣхъ четырехъ соединений весьма значительно; всѣ они поглощаются въ большомъ количествѣ водою съ выдѣленіемъ большого количества тепла.

Хлороводородъ (HCl)

(Съ водородомъ хлоръ соединяется очень

энергично, но не при всякихъ условіяхъ: въ абсолютной темнотѣ и при низкихъ температурахъ соединенія не происходитъ. Но для того, чтобы это соединеніе произошло, достаточно дѣйствія прямыхъ солнечныхъ лучей или нагрѣванія. Если зажженную струю водорода внести въ атмосферу хлора, то горѣніе продолжается и результатомъ его является хлористый водородъ HCl. Точно также соединеніе водорода съ Cl происходитъ, если смѣшать эти газы въ равныхъ объемахъ и смѣсь выставить на солнечный свѣтъ или зажечь; соединеніе тогда происходитъ со взрывомъ, и взрывъ замѣчателенъ тѣмъ, что онъ не сопровождается увеличеніемъ объема: объемъ получающагося хлороводорода оказывается равнымъ суммѣ объемовъ H и Cl. —

Хлороводородъ встрѣчается въ природѣ готовымъ между прочими газообразными выдѣленіями вулкановъ; онъ находится также въ видѣ водянаго раствора постоянно въ желудочномъ сокѣ и служитъ однимъ изъ факторовъ пищеваренія; предполагаютъ, что здѣсь хлороводородъ находится въ свободномъ состояніи.

Полученіе. Добываютъ хлороводо-

подъ действіемъ сѣрной кислоты на поваренную соль. 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, причемъ образуется $NaHSO_4$, такъ наз. кислая сѣрнонатровая соль и хлороводородъ.

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

При сильномъ-же нагрѣваніи происходитъ замѣщеніе полное водорода въ сѣрной кислотѣ и продуктомъ реакціи является Na_2SO_4 – средняя сѣрнонатровая соль.

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

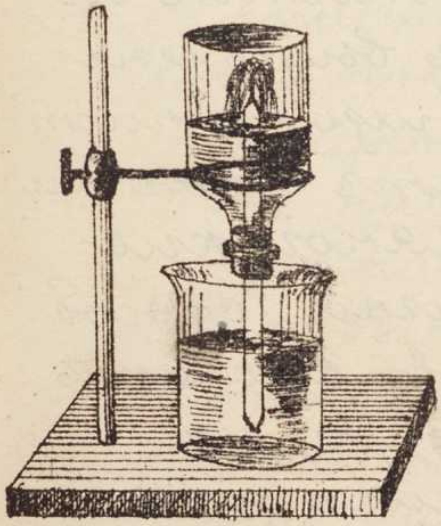
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Сѣрную кислоту для приготовленія 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 кипитъ; при слабой-же сѣрной кислотѣ реакція идетъ спокойно.

Свойства. Хлороводородъ представляетъ собою безцвѣтное, газообразное вещество съ острымъ запахомъ, дымящееся на воздухѣ, уд. вѣса 1,26 (воздухъ=1). Подъ давленіемъ 40 атмосферъ онъ сгу-

щается въ безцвѣтную жидкость, удѣл. вѣса 1,27.

Изъ химическихъ свойствъ хлороводорода особеннаго вниманія заслуживаетъ его большая растворимость въ водѣ: 1 об. воды поглощаетъ при обыкновенной температурѣ до 450 об. HCl, причемъ жидкость сильно разогрѣвается и увеличивается въ объемѣ. Большая растворимость HCl въ водѣ видна изъ слѣдующаго опыта. Наполняемъ стклянку (Чер 35) хлороводородомъ, плотно закрываемъ ее пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубочка, и опускаемъ согнутый конецъ этой трубки въ сосудъ съ водой, подкрашенной для видимости опыта синимъ лакмусомъ. Вода быстро поднимается по трубкѣ и бьетъ фонтаномъ, вслѣдствіе того, что въ стклянкѣ уменьшится давленіе, благодаря громадной растворимости HCl въ водѣ.



Чер. 35

При этомъ растореніи HCl въ водѣ, объемъ воды увеличивается; кромѣ того, чѣмъ ниже температура, тѣмъ большее коли-

ство HCl растворится въ водѣ, и, слѣд, произойдетъ тѣмъ большее увеличеніе объема. При этомъ происходитъ и значительное выдѣленіе тепла частью вслѣдствіе химическаго сродства HCl къ водѣ, а частью вслѣдствіе перехода HCl изъ газообразнаго состоянія въ жидкое. Вмѣстѣ съ тѣмъ мы замѣтимъ, что синій цвѣтъ лакмуса въ стаканѣ переходитъ въ красный. Это указываетъ намъ на то, что растворъ хлороводорода въ водѣ обладаетъ кислотными свойствами, и это подтверждается также кислымъ вкусомъ этого раствора. и способностью его разлагать углекислыя соли съ выдѣленіемъ углекислоты. Такимъ образомъ растворъ HCl въ водѣ представляетъ собою кислоту. Кислота эта наз. „соляной кислотой"; она довольно энергична, способна вытѣснять большинство кислотъ (исключая фосфорную и сѣрную) изъ ихъ солей, и потому въ практикѣ имѣетъ большое примѣненіе.

Кислотными свойствами обладаетъ и газообразный хлороводородъ, но только въ значительно меньшей степени.

При раствореніи HCl въ водѣ наблюдаются нѣкоторыя особенности, свойственныя всевозможнымъ кислотамъ, и

потому имѣющія очень важное значеніе. Если будемъ насыщать воду хлороводородомъ до отказу при 0°, то получимъ жидкость очень сильно дымящуюся, содержащую около 40% HCl. Это - такъ называемая „дымящаяся соляная кислота". При нагрѣваніи такой насыщенной соляной кислоты и замѣчается слѣдующая особенность: сначала все идетъ нормально, при постепенномъ нагрѣваніи жидкости выдѣляется избытокъ газа и, слѣдов., кислота становится все слабѣе и слабѣе. Такимъ образомъ при 100° долженъ-бы былъ выдѣлиться весь газъ или по крайней мѣрѣ кипѣть вмѣстѣ съ водой, но термометръ показываетъ 101°, 102° даже до 110°, а жидкость не кипитъ, и только при 110-111° наступаетъ правильная перегонка, т. е. растворъ переходитъ цѣликомъ и въ пріемникъ переходитъ жидкость такого-же состава. Такая кислота содержитъ 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, слѣдов., соляная кислота есть не просто водный растворъ HCl, а скорѣе - гидратъ хлороводорода.

Свойство это очень важно, такъ какъ

пользуясь ими, мы можемъ получить соляную кислоту съ 20% HCl изъ соляной кислоты произвольной крѣпости. Если взятая соляная кислота будетъ содержать хлороводорода менѣе 20%, то сначала будетъ испаряться преимущественно вода съ небольшимъ лишь процентнымъ содержаніемъ HCl. Температура кипѣнія будетъ при этомъ ниже 110-111°, но она будетъ постепенно повышаться, и по мѣрѣ приближенія ея къ 110-111° перегоняющаяся кислота будетъ все болѣе и болѣе богата HCl; когда-же эта температура достигнетъ 110-111°, въ перегонѣ будетъ являться кислота уже опредѣленной крѣпости, а именно: съ 20% HCl. Такимъ образомъ и изъ крѣпкаго, и изъ слабаго раствора хлороводорода въ водѣ, получается соляная кислота, содержащая 20% HCl. Такая 20-ти процентная соляная кислота и употребляется въ техникѣ.

Бромоводородъ. (HBr)

Свойства бромоводорода тождественны со свойствами хлороводорода. Это-безцвѣтный газъ, сильно дымящійся на воздухѣ, сгущающійся подъ сильнымъ давленіемъ въ жидкость. Уд. вѣсъ газообраз.

HBr = 40,5 (H=1) или 2,78 (воздух=1). Он легко растворяется в воде, образуя бромистоводородную кислоту, показывающую при нагревании тех-же свойства, что и соляная кислота, т.е. сначала выделяется HBr, а затем при известной температуре (126°) переходящая жидкость с определенным постоянным составом.

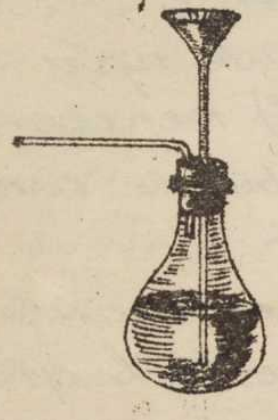
Получение. Косвенным путем HBr можно получить подобно HCl действием кислот на бромистые металлы, но при этом нельзя употреблять серной кислоты, так как последняя реагирует с HBr, причем серная кислота расщепляется, а HBr - обезводороживается, следствием чего являются примеси к HBr: сернистый ангидрид SO_2 и бром. — Обычный способ получения HBr - это действие воды на бромистые соединения фосфора. Трехбромистый фосфор PBr_3, получаемый прямым соединением фосфора с бромом, дает с водою следующую реакцию:

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3O_3 \text{ (фосфористая кис.)}$$

На практике не берут обыкновенно готовый PBr_3, а прямо действуют бромом на фосфор в присут-

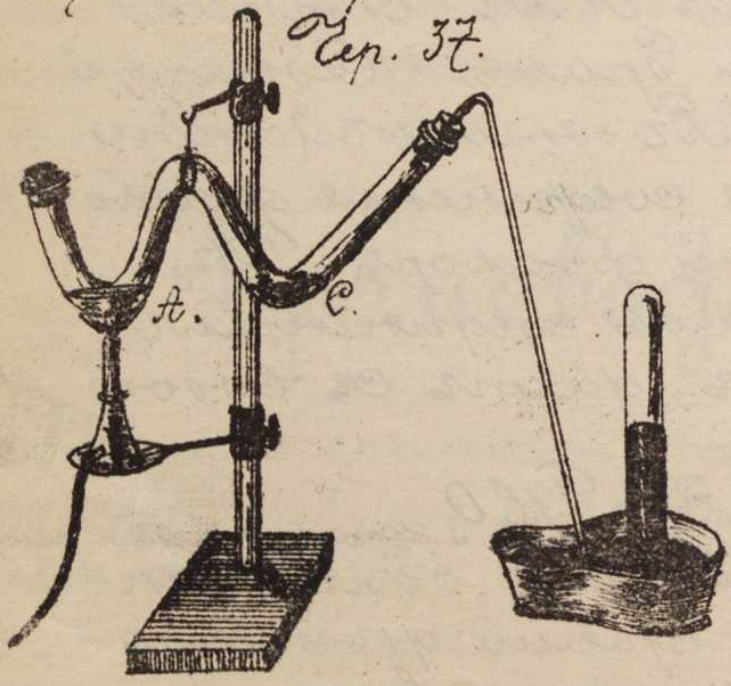
віи воды. Для этого въ колбу (Чер. 36) бросаютъ куски краснаго фосфора (видоизмѣненіе обыкновеннаго фосфора, отличающееся меньшей энергіей) и обливаютъ ихъ водой; затѣмъ черезъ воронку съ краномъ прилиаютъ по каплямъ въ колбу жидкій Бромъ; образующійся при соприкосновеніи Брома съ фосфоромъ PBr_3 разлагается водой по вышеуказанному уравненію.

Чер. 36.



Когда требуется небольшое количество Бромоводорода, то употребляютъ аппаратъ, изображенный на чер. 37. Берутъ изогнутую трубку; въ часть ея С помѣщаютъ куски обыкновеннаго желтаго или краснаго фосфора и битое стекло, смоченное водой; при этомъ Р только слегка окисляется на счетъ кислорода, оставшагося въ трубкѣ. Въ изогнутую часть А наливаютъ жидкій Br и, заперевъ открытый конецъ

Чер. 37.



трубки пробкой, превращают этот Br в пары посредством нагревания. Тогда пары брома понемногу приходят в соприкосновение с фосфором и водою. и дают бромистый водород, который и собирается над ртутью. Битое стекло служит здесь для увеличения поверхности соприкосновения.

Йодоводород (HJ)

Сродство иода к водороду настолько слабо, что прямое соединение этих элементов происходит или при содействии губчатой платины или при сильном нагревании; но и при этом получается не полное, а лишь частное соединение: только часть иода соединяется с водородом и то очень небольшая; образующийся же иодоводород очень непрочен и весьма легко разрушается даже от действия света.

Получение. Косвенным путем иодоводород получается аналогично бромоводороду разложением иодистого фосфора водою: $PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PH_3O_3$.

Для этого берут смесь красного фосфора, иода и воды и нагревают ее. Иод соединяется с фосфором, давая иодистый фосфор, а последний, реагируя с

водою, даетъ фосфористую кислоту и іодоводородъ. Такъ какъ выдѣляющійся HJ легко растворяется въ водѣ и разлагается ртутью, то его собираютъ въ сухомъ сосудѣ вытѣсненіемъ воздуха.

Есть еще одинъ интересный способъ полученія прямо іодистоводородной кислоты. Если размѣшаемъ іодъ въ водѣ и въ такую воду будемъ пропускать сѣрнистый водородъ H_2S, то тогда произойдетъ слѣдующая реакція между J и H_2S:

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

Реакція идетъ такимъ образомъ только въ присутствіи воды; при отсутствіи же этой послѣдней реакція не идетъ вовсе или происходитъ даже обратная реакція, т.-е. сѣра будетъ разлагать образующійся сѣроводородъ. Смыслъ этого обстоятельства будетъ для насъ ясенъ впослѣдствіи.

Внѣшнимъ образомъ упомянутая наша реакція между H_2S и J обнаружится (во 1-хъ) тѣмъ, что водный растворъ іода бураго цвѣта при пропусканіи H_2S обезцвѣчивается и (во 2-хъ) тѣмъ, что растворъ мутнѣетъ отъ выдѣленія мелкихъ частицъ сѣры. Если нагрѣемъ такую обезцвѣченную жидкость, то она опять побуритъ, вслѣд-

ствіе растворенія іода, взятаго нами въ избыткѣ; дѣйствуя вновь на нее сѣроводородомъ, снова 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 еще лучше, чѣмъ HCl и HBr растворяется въ водѣ, образуя іодистоводородную кислоту. Свойства этой кислоты тождественны со свойствами кислотъ хлористоводородной и бромистоводородной; такъ, вода, насыщенная на холоду іодоводородомъ, при нагрѣваніи выдѣляетъ его, пока температура не достигнетъ 127°; тогда перегоняется уже растворъ опредѣленнаго постояннаго состава.

Іодоводородъ представляетъ собою весьма непрочное соединеніе съ кислотными свойствами. Какъ слабо связаны въ іодоводородѣ водородъ съ іодомъ, можно видѣть изъ того, что при погруженіи раскаленной стеклянной палочки въ цилиндръ съ іодоводородомъ, этотъ послѣдній разлагается, и это разложеніе видно во 1-хъ потому, что появляется характерное

фіолетовое окрашиваніе, свойственное парамъ іода, и во 2-хъ) потому, что на стѣнкахъ цилиндра осѣдаетъ іодъ въ видѣ бураго налета. Непрочность HJ видна и изъ того, что безцвѣтный растворъ его въ водѣ съ теченіемъ времени буреетъ отъ выдѣляющагося іода.

Вслѣдствіе малаго сродства между J и H въ іодоводородѣ, этотъ послѣдній разлагается съ выдѣленіемъ іода отъ очень многихъ кислородныхъ веществъ, причемъ H іодоводорода съ кислородомъ взятаго вещества даетъ воду; поэтому-то HJ дѣйствуетъ во множествѣ случаевъ „возстановительнымъ" образомъ. Съ другой стороны HJ употребляется въ химической практикѣ и какъ сильное „оводороживающее" средство: его H присоединяетъ къ тѣламъ, соединенія которыхъ съ водородомъ другими путями получить нельзя.

Фтороводородъ (HF)

Подобно хлороводороду, фтороводородъ получается разложеніемъ фтористыхъ металловъ. Обыкновенно дѣйствуютъ сѣрной кислотой на фтористый кальцій (плавиковый шпатъ) CaF_2 при нагрѣваніи:

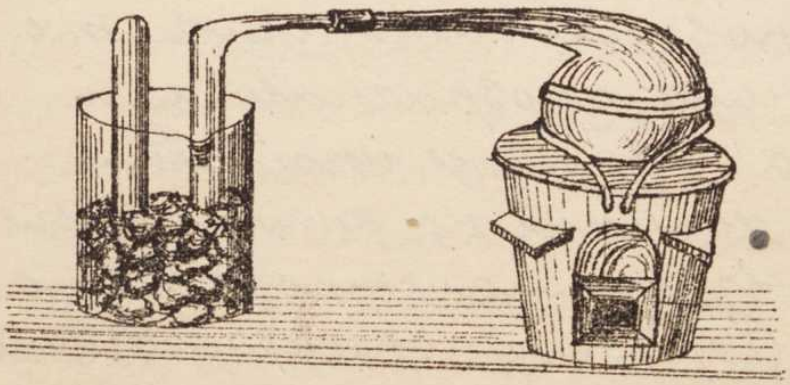
$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Этого приготовления фтороводорода нельзя вести въ стеклянныхъ сосудахъ, такъ какъ къ кремнію, входящему въ составъ стекла, фтороводородъ имѣетъ большое сродство. Дѣйствіе HF на стекло обусловливается содержаніемъ въ послѣднемъ кремнезема SiO_2 и на образованіи изъ него газообразнаго фтористаго кремнія SiF_4 по уравненію:

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

Эта реакція и препятствуетъ добыванію фтороводорода въ стеклянныхъ сосудахъ. Для этой цѣли поэтому надо пользоваться платиновой посудой, такъ какъ на платину фтороводородъ не дѣйствуетъ, или свинцовой, такъ какъ свинецъ фтороводородъ лишь слабо разъѣдаетъ. Обыкновенно употребляютъ для этого свинцовый приборъ, изображенный на чер. 38. Онъ представляетъ изъ себя свинцовую реторту, содержащую CaF_2 и H_2SO_4 и снабженную гилемомъ, соединяющимся съ пріемникомъ.

Чер. 38.



Свойства. Фтороводородъ представляетъ собою безцвѣтный, дымящійся на воздухѣ газъ, легко сгущающійся въ жидкость съ уд. вѣсомъ 0,98, которая кипитъ при 19°. Онъ легко растворяется въ водѣ съ отдѣленіемъ значительнаго количества тепла и даетъ растворъ, перегоняющійся при температурѣ 120°; значитъ, соединяется съ водою, подобно HCl. Для сохраненія водянаго раствора фтороводорода, называемаго „плавиковой кислотой", необходимо употреблять платиновые сосуды; но слабая кислота удобно сохраняется и въ гуттаперчевыхъ сосудахъ, на которые плавиковая кислота также не дѣйствуетъ. Плавиковая кислота разъѣдаетъ сильно кожу и отличается ядовитостью, такъ что работать съ нею необходимо всегда подъ сильною тягою, чтобы не вдыхать ея паровъ.

Въ практикѣ плавиковая кислота имѣетъ довольно обширное употребленіе, именно: для гравированія на стеклѣ, т.е. для нанесенія на немъ прозрачнаго или матоваго рисунка. Такъ, ее употребляютъ для нанесенія дѣленій на стеклянныя трубки барометровъ, термометровъ и тому подобныхъ приборовъ, употребляющихъ

ся при физических и химических изслѣдованіяхъ. Для этой цѣли поверхность стекла покрываютъ воскомъ, на который HF не дѣйствуетъ, и затѣмъ какимъ либо остріемъ наносятъ на стекло дѣленія, а затѣмъ подвергаютъ стекло дѣйствію фтороводорода. Сѣрную кислоту должно при этомъ брать въ значительномъ избыткѣ, потому что иначе въ парахъ фтороводорода будетъ много воды и тогда черты получатся прозрачныя, тогда какъ при употребленіи избытка сѣрной кислоты получаются матовыя черты, оттого, что выдѣляющійся фтороводородъ не содержитъ воды, могущей растворить образующіеся на стеклѣ фтористые металлы. Черты получаются, конечно, въ тѣхъ мѣстахъ, съ которыхъ удаленъ воскъ. Послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго дѣйствія фтороводорода, воскъ удаляютъ нагрѣваніемъ или пользуясь тѣмъ обстоятельствомъ, что онъ хорошо растворяется въ скипидарѣ, и тогда получаютъ на стеклѣ черты въ видѣ матовыхъ линій, вытравленныхъ на его поверхности. Подобнымъ же образомъ наносятъ часто и всевозможные рисунки на стеклянныхъ издѣліяхъ.

Кислородныя соединенія галогидовъ.

Всѣ элементы группы галогидовъ, за исключеніемъ фтора, способны давать съ кислородомъ соединенія. Между этими соединеніями замѣчается такая-же аналогія, какъ и между галогидоводородными соединеніями: окислы различныхъ галогидовъ составлены по одинаковому типу, получаются при почти тождественныхъ условіяхъ и обладаютъ сходными свойствами. — Всѣ эти соединенія (не) могутъ быть получены непосредственнымъ соединеніемъ съ кислородомъ; всѣ они вообще очень непрочны, легко разлагаются, отдавая свой кислородъ, и потому служатъ сильными окислителями. Изъ этихъ соединеній самыми прочными являются соединенія іода; соединенія брома гораздо менѣе прочны, а соединенія хлора самыя непрочныя. Мы будемъ разсматривать только кислородныя соединенія хлора, какъ самыя характерныя для галогидокислородныхъ соединеній и чаще встрѣчающіяся въ лабораторной и технической практикѣ.

Кислородныя соединенія хлора.

Хлоръ даетъ съ кислородомъ пять окисловъ, изъ которыхъ три, а именно:

Cl_2O – окись хлора
Cl_2O_3 – хлористый ангидридъ
Cl_2O_4 – хлорноватая окись

могутъ быть получены, другіе-же два извѣстны только въ видѣ ихъ гидратовъ, которые суть: $HClO_3$ – хлорноватая кислота
$HClO_4$ – хлорная кислота.

– Два первые окисла хлора – окись хлора Cl_2O и хлористый ангидридъ Cl_2O_3 способны, соединяясь съ водой давать кислоты:

$Cl_2O + H_2O = 2HClO$ – хлорноватистая кислота
$Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2$ – хлористая " " "

Хлорноватая-же окись Cl_2O_4 не имѣетъ соотвѣтствующаго гидрата.

Въ практикѣ изъ этихъ кислотъ применяются только двѣ въ видѣ ихъ солей: хлорноватая $HClO_3$ и хлорноватистая $HClO$.

Хлорноватая кислота.
($HClO_3$)

Хлорноватая кислота представляетъ собою самое важное въ практическомъ отношеніи кислородное соединеніе хлора. Но это значеніе принадлежитъ не самой

хлорноватой кислоты, а ея калийной соли - хлорноватокислому калію $KClO_3$, иначе называемому „бертолетовой солью", которая имѣетъ въ практикѣ самыя разнообразныя примѣненія.

Бертолетова соль получается при пропусканіи хлора въ достаточно концентрированный горячій водный растворъ ѣдкаго кали, причемъ продуктами реакціи являются хлорноватокислое кали, хлористый калій и вода:

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

Нагрѣваніе при этомъ необходимо, такъ какъ на холоду реакція идетъ иначе, а именно: получается калійная соль кислоты хлорноватистой.

Образующееся при этой реакціи хлорноватокислое кали $KClO_3$ отдѣляютъ отъ хлористаго калія KCl кристаллизаціей, которая основана на неодинаковой растворимости въ водѣ этихъ двухъ солей. Такъ какъ KCl растворяется въ водѣ гораздо лучше, чѣмъ $KClO_3$, то при испареніи жидкости, содержащей въ растворѣ смѣсь KCl съ $KClO_3$, сначала будетъ выкристаллизовываться чистое $KClO_3$, а потомъ уже смѣсь KCl съ $KClO_3$. Первыя порціи выкристаллизовавшейся соли собираютъ

отдельно и такимъ образомъ получаютъ нѣкоторое количество чистой бертолетовой соли; маточныя затѣмъ порціи перекристаллизовываютъ вновь, поступая, какъ и съ предыдущими, и получаютъ еще нѣкоторое количество чистой $KClO_3$ и т. д. Повторяя подобную операцію нѣсколько разъ, можно извлечь всю бертолетовую соль, 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 одинъ и тотъ-же коэффиціентъ растворимости, то зато никогда не приходилось наблюдать, чтобы коэффиціенты растворимости у этихъ солей оставались одинаковыми при повышеніи или пониженіи температуры.

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

находящихся въ растворѣ, выкристаллизуется первой и въ какомъ количествѣ. Такъ, въ данномъ случаѣ мы имѣемъ въ растворѣ хлористый калій и бертолетову соль, причемъ растворимость этихъ солей слѣдующая:

100 частей воды при об. t° раств. 6 гас. $KClO_3$
-.- -.- -.- — . — .. — .. — . — 35 -.- KCl

Если этотъ растворъ мы будемъ испарять при обыкн. температурѣ, то когда онъ испарится настолько, что оставшейся воды будетъ уже недостаточно для удержанія солей въ растворѣ, то одна изъ солей начнетъ выкристаллизовываться. Посмотримъ, какая изъ солей начнетъ выкристаллизовываться изъ раствора раньше и въ какомъ количествѣ? Для этого вычислимъ вѣсовое отношеніе входящихъ въ растворъ солей.

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

Такимъ образомъ вѣсовое отношеніе количествъ KCl и $KClO_3$, находящихся въ растворѣ, равно приблизительно 3:1, т. е. на каждыя 3 вѣсов. части KCl приходится 1 вѣс. часть $KClO_3$. Отсюда мы заключаемъ, что когда при испареніи полученнаго нами раствора этотъ послѣдній

достигнетъ такой концентрации, что она изъ солей должна будетъ выдѣлиться, такъ какъ 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; это слѣдуетъ изъ того, что на каждую вѣсовую часть $KClO_3$ приходится 3 вѣс. части KCl, а растворимость KCl въ 6 разъ почти больше растворимости $KClO_3$.

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 растваореніе въ чистой водѣ или въ растворѣ какой-либо другой соли. Въ дѣйствительности во второмъ случаѣ растворимость измѣняется, но это измѣненіе такъ мало, что приведенное нами выше разсужденіе можно считать вѣрнымъ. —

Дальнѣйшее раздѣленіе солей можно произвести, пользуясь неодинаковою растворимостью солей при различныхъ температурахъ.

Опыт показывает, что

100 частей воды при 100° раств. ок. 60 г. $KClO_3$
и 100 -" -" -" - " - " - " - 60 г. KCl,

т.е растворимость $KClO_3$ и KCl при t° 100° приблизительно одинаковая. Сльфов., если, получив первую порцию чистой $KClO_3$, будем далее продолжать испарение уже при t° 100°, то сначала будет выкристаллизовываться хлористый калий KCl, так как в растворе он находится в гораздо большем количестве, чем $KClO_3$; а именно: количество KCl в 6 раз больше количества $KClO_3$, растворимость-же обеих солей при 100° приблизительно одинаковая. Поэтому при испарении раствора сначала выпадет 5/6 количества KCl, а затем уже станет выкристаллизовываться смесь KCl с $KClO_3$. Если охладить раствор в то время, когда выпадет 5/6 количества KCl, т.е когда количества находящихся в растворе KCl и $KClO_3$ сравняются, то часть $KClO_3$ выпадет, вследствие того, что ея растворимость при 0° менее растворимости KCl. Продолжая далее подобныя операции, т.е. выкристаллизовывая раствор в горячей и холодной воде, можно совершенно разделить находящиеся в растворе KCl и $KClO_3$.

— Бертолетова соль представляет

собою бѣлое вещество, хорошо кристаллизующееся въ большихъ пластинчатыхъ кристаллахъ. Изъ нея можно получить свободную хлорноватую кислоту, но для этого нельзя прилѣнить обычный въ подобныхъ случаяхъ методъ, т.е. дѣйствіе при нагрѣваніи болѣе энергичной кислотой, напр. сѣрной, которая вытѣснила-бы хлорноватую кислоту изъ ея соли, заявъ сама ея мѣсто. Метода этого нельзя прилѣнить здѣсь потому, что хлорноватая кислота очень непрочна и разлагается уже при +40°, почему перегонка ея невозможна. При полученіи хлорноватой кислоты употребляютъ другой пріемъ, обычный также въ химической практикѣ при приготовленіи непрочныхъ кислотъ, а имѣнно: на растворъ соли въ водѣ дѣйствуютъ такой кислотой, которая давала-бы съ металломъ соли нерастворимое соединеніе; при этомъ получается осадокъ, содержащій металлъ, который мы желаемъ удалить, въ соединеніи съ кислотой, а въ растворѣ остается получаемая кислота, которую и отдѣляютъ фильтрованіемъ. Въ данномъ случаѣ трудно подыскать такую кислоту, такъ какъ калій почти со всѣми кислотами даетъ растворимыя

соединения. Такою кислотою является винная или кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6, дающая виннокаменнокислый или кремнефтористый калий K_2SiF_6, въ водѣ трудно растворимый.

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

Но такъ какъ кремнефтористый калій K_2SiF_6 представляетъ собою нерастворимый студенистый осадокъ, препятствующій опредѣленію того момента, когда осадка уже болѣе отъ приливанія H_2SiF_6 не образуется, и когда, слѣдов., реакція уже кончилась, то полученіе $HClO_3$ ведутъ обыкновеннымъ слѣдующимъ образомъ. Приливаютъ избытокъ кремнефтористоводородной кислоты для того, чтобы быть увѣренными, что весь калій перешелъ въ нерастворимое соединеніе. Тогда будемъ имѣть весь калій бертолетовой соли въ студенистомъ осадкѣ K_2SiF_6, а въ растворѣ - хлорноватую кислоту и оставшуюся непотраченной H_2SiF_6. Отфильтровавъ жидкость отъ студенистаго осадка, мы получимъ, слѣд., въ растворѣ только $HClO_3$ и H_2SiF_6. На этотъ растворъ подѣйствуемъ гидратомъ окиси барія $Ba(HO)_2$. Такъ

как гидрат окиси бария с H_2SiF_6 дает нерастворимое соединение, а с хлорноватой кислотой - растворимое, то фильтрацией легко выделить хлорноватобаритовую соль $Ba(ClO_3)_2$, а из этой последней легко уже получить свободную хлорноватую кислоту действием серной кислоты, пользуясь здесь тем обстоятельством, что получающийся при этом сернокислый барий - $BaSO_4$ является в виде белого, хлопьевидного осадка, дающего возможность легко уловить момент конца реакции

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

Отфильтровав $BaSO_4$, получим в растворе чистую хлорноватую кислоту. Такой раствор выпаривают под колоколом воздушного насоса и получают уже обезвоженную хлорноватую кислоту.

Свойства. Обезвоженная хлорноватая кислота представляет собою маслянистую малоподвижную жидкость желтоватого цвета с едким запахом. Она весьма непрочна и разлагается уже при + 40°, образуя хлор и кислород и переходя в хлорную кислоту $HClO_4$. Разлагается она также и при соприкосновении со всевозможны-

ми органическими тѣлами. Соляная кислота также разлагаетъ ее, причемъ продуктами разложенія являются вода, хлорноватая окись и свободный хлоръ: $2HCl + 2HClO_3 = 2H_2O + Cl_2 + Cl_2O_4$.

Такою-же малою прочностью отличаются и соли хлорноватой кислоты, на чемъ въ большинствѣ случаевъ и основано ихъ употребленіе въ практикѣ, какъ окислителей. Такъ, малая прочность бертолетовой соли и вмѣстѣ съ тѣмъ малая связанность кислорода, находящагося въ ней, обусловливаютъ то обстоятельство, что если ее смѣшать съ какимъ-либо горючимъ веществомъ, легко окисляющимся, то получается моментальная реакція и происходитъ взрывъ. На этомъ основаніи бертолетову соль пробовали примѣнять для приготовленія пороха; но пробы эти оказались неудачными въ виду того, что полученный порохъ дѣйствовалъ очень быстро, разрывая поэтому орудія, и сильно окисляя сверхъ того ихъ металлъ. — Если бертолетову соль смѣшать съ серой, сахаромъ и т. п., то смѣсь эта отъ тренія, удара, нагрѣванія взрываетъ. На этомъ основаніи бертолетову соль употребляютъ для

приготовленія различныхъ взрывчатыхъ и воспламеняющихся смѣсей въ пиротехникѣ.

Хлорная кислота.
($HClO_4$)

Хлорная кислота есть самая постоянная изъ всѣхъ кислотъ хлора. Въ видѣ каліевой соли она получается при нагрѣваніи бертолетовой соли, которая при этомъ разлагается, выдѣляя одну треть содержащагося въ ней кислорода и образуя хлористый калій и хлорнокаліевую соль.

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

При этомъ замѣчается слѣдующее: чѣмъ осторожнѣе ведется нагрѣваніе, т. е. чѣмъ менѣе температура поднимается выше точки плавленія бертолетовой соли, тѣмъ менѣе выдѣляется кислорода и тѣмъ болѣе получается хлорнокаліевой соли. Такъ что при идеальномъ нагрѣваніи можно ожидать полнаго превращенія бертолетовой соли въ хлорнокаліевую соль, причемъ реакція должна будетъ идти такъ:

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

Такимъ образомъ и получаютъ хлорнокаліевую соль, т. е. бертолетову соль пла-

вять, стараясь поддерживать температуру на точкѣ плавленія бертолетовой соли. Нагрѣваніе прекращаютъ, когда расплавленная масса загустѣетъ; это соотвѣтствуетъ тому моменту, когда большая часть бертолетовой соли превратилась уже въ $KClO_4$ и KCl, и причина этому лежитъ въ томъ обстоятельствѣ, что $KClO_4$ плавится труднѣе $KClO_3$, а потому и появляется въ сплавленной соли въ видѣ твердыхъ крупинокъ. Полученную хлорнокаліевую соль отдѣляютъ отъ хлористаго калія кристаллизаціей, такъ какъ она въ водѣ растворима еще труднѣе бертолетовой соли.

Изъ хлорнокаліевой соли уже легко получить свободную хлорную кислоту обыкновеннымъ путемъ, т.е. нагрѣвая ее съ сѣрной кислотой. Получающуюся при этомъ хлорную кислоту можно выдѣлить изъ раствора перегонкой, возможной для этой кислоты въ видѣ ея прочности.

Свойства. Безводная хлорная кислота представляетъ собою желтоватую подвижную жидкость, дымящуюся на воздухѣ. Она представляетъ собою сильный окислитель и въ соприкосновеніи съ бумагой, углемъ, другими органическими веществами сильно взрываетъ. Зажигательною

то, что соли хлорной кислоты, хотя содержат больше кислорода, чем соли хлорноватой кислоты, однако разлагаются труднее их и даже брошенные на раскаленный уголь дают вспышку гораздо слабейшую, чем соли хлорноватой кислоты. – Применения в технике хлорная кислота 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 при низких температурах.

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

Свободная-же хлорноватистая кислота настолько непрочна, что получить ее крайне трудно. В водном растворе она существует, но даже выделяясь из солей, тотчас-же разлагается даже при обыкновенной температуре на воду, хлор и кислород:

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

Отсюда вытекает белящая способность хлорноватистой кислоты, а также становится понятным то обстоятельс-

тво, что бѣлящая способность хлорноватистой кислоты должна быть сильнее этой способности у хлора; озона и перекиси водорода. Въ другой стороны, такъ какъ при разложеніи хлорноватистой кислоты и хлоръ, и кислородъ являются въ видѣ атомовъ и обладаютъ, какъ., въ этомъ случаѣ полнымъ сродствомъ, то они дѣйствуютъ гораздо энергичнѣе. Это болѣе энергичное дѣйствіе въ моментъ выдѣленія наблюдается для очень многихъ элементовъ. Такъ, водородъ 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 водородъ лишь въ моментъ его выдѣленія, напр., водородъ, выдѣляющійся изъ воды при дѣйствіи на нее металлическаго натрія.

Непрочность солей хлорноватистой кислоты и обусловливаетъ собою примѣненіе этихъ послѣднихъ въ техникѣ для бѣленія. Для этой цѣли употребляется главнымъ образомъ, какъ болѣе дешевая, известковая соль хлорноватистой кислоты, встрѣчающаяся въ продажѣ подъ именемъ „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, на которую и действуют хлором.

$$2Ca(HO_2) + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

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 бления, называя ее „хлорною" или „белильною" известью. Бление совершается следующим образом: так как известь, хлористый кальций и хлорноватисто-известковая соль неодинаково растворимы в воде, то вода извлекает сперва хлористый кальций, как более растворимый, потом хлорноватисто-известковую соль и оставляет под конец одну водную известь. Если действовать массой воды, то останется одна известь, а в раствор перейдет смесь $CaCl_2$ с $Ca(ClO)_2$. Этою последнею смесью и обрабатывают ткани, причем для выведения хлорноватистой

кислоты, собственно и обусловливающей бѣленіе, ткань предварительно смачивают соляной кислотой.

Бѣлильную известь употребляют также для различныхъ другихъ видовъ окисленія, напр., для уничтоженія міазмовъ; поэтому ее и употребляютъ при разныхъ заразительныхъ болѣзняхъ - чумѣ, холерѣ, а также въ мѣстахъ, въ которыхъ разлагаются органическія вещества.

Изъ другихъ солей хлорноватистой кислоты, находящихъ себѣ примѣненіе въ практикѣ, необходимо упомянуть о натровой ея соли NaClO, получающейся при насыщеніи раствора углекислаго натра или соды хлоромъ; при этомъ углекислота изъ раствора выдѣляется, а въ растворѣ остается NaOCl. Растворъ этотъ извѣстенъ подъ названіемъ „жавелевой воды" и находитъ себѣ примѣненіе при мытьѣ бѣлья.

Окись хлора.
(Cl_2O)

Окись хлора представляетъ собою ангидридъ хлорноватистой кислоты и потому могъ-бы быть полученъ, если-бы возможно было отнять у хлорноватистой кислоты воду:

$2HClO - H_2O = Cl_2O$.

По такую реакцію провести нельзя и для полученія окиси хлора прибѣгаютъ къ слѣдующему способу: струю хлора пропускаютъ черезъ охлаждаемую трубку, наполненную сухой окисью ртути. Тогда ртуть, имѣя большое сродство къ хлору, соединяется съ нимъ, а освобожденный кислородъ присоединяется къ другой частицѣ хлора:

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

Свойства. Окись хлора представляетъ собою газъ темножелтаго цвѣта, легко сгущающійся въ красновурую жидкость, кипящую при + 20°; въ водѣ она обильно растворяется съ образованіемъ хлорноватистой кислоты.

Окись хлора - тѣло весьма непрочное и легко разлагается съ сильнымъ взрывомъ даже при обыкновенной температурѣ отъ различныхъ причинъ: сотрясенія, мѣстнаго перегрѣва и т. п.

Хлористый ангидридъ. (Cl_2O_3)

Хлористый ангидридъ образуется при дѣйствіи разведенной азотной кислоты HNO_3 на бертолетову соль въ присутс-

тѣми веществы, жадно соединяющаяся съ хлорофомъ, напр. мышьяковистаго ангидрида As_2O_3. Реакцію, происходящую при этомъ, можно представить себѣ такъ: сѣрная кислота, дѣйствуя на бертолетову соль, выдѣляетъ хлорноватую кислоту; эта послѣдняя при дѣйствіи веществъ, могущихъ окисляться, отдаетъ имъ кислородъ; поэтому и въ данномъ случаѣ она отдаетъ часть своего кислорода мышьяковистому ангидриду, а сама переходитъ при этомъ въ хлористый ангидридъ:-

$$2HClO_3 = H_2O + Cl_2O_5 + O_2.$$

Хлористый ангидридъ представляетъ собою газъ желтаго цвѣта, легко сгущающійся въ жидкость и обладающій сильными взрывчатыми свойствами. Взрывъ отъ хлористаго ангидрида гораздо сильнѣе взрыва отъ окиси хлора, что указываетъ на меньшую прочность перваго соединенія.-

Хлорноватая окись.
(Cl_2O_4)

Хлорноватая окись получается изъ солей хлорноватой кислоты, наприм., изъ бертолетовой соли при дѣйствіи

на нее крѣпкой сѣрной кислоты.

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

Образующаяся при этомъ хлорноватая окись весьма легко разлагается со взрывомъ и потому при приготовленіи ея требуется соблюденіе большой осторожности; для этого чистую бертолетову соль прибавляютъ малыми порціями къ охлажденной сѣрной кислотѣ и полученную смѣсь спустя нѣкоторое время слабо нагрѣваютъ, погрузивъ въ теплую воду. Выдѣляющаяся при этомъ хлорноватая окись Cl_2O_4 представляетъ собою газъ темножелтаго цвѣта, легко сгущающійся въ жидкость, весьма непрочный, взрывающій не только при нагрѣваніи, но иногда даже при непосредственномъ дѣйствіи солнечныхъ лучей и представляющій собою весьма сильный окислитель.

Группа кислорода.

Къ этой группѣ относятся четыре элемента: кислородъ ($O = 16$), сѣра ($S = 32$), селенъ ($Se = 79,5$) и теллуръ ($Te = 128$). Всѣ эти элементы, какъ и элементы группы галоидовъ, весьма сходны между собою, и сходство это въ особенно-

ти велико для двухъ первыхъ элементовъ: кислорода и серы; такъ, всякому кислородному соединенію всегда соотвѣтствуетъ извѣстное соединеній серы; (такія соединенія, заключающія вмѣсто кислорода серу, назыв. „tio-соединеніями"; напр., tio-спирты, tio-кислоты). Сходство между четырьмя элементами этой группы выражается въ томъ, что всѣ они даютъ одинаковыя формы соединеній; напр., всѣ они соединяются съ двумя атомами водорода, образуя H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, причемъ всѣ эти тѣла, за исключеніемъ воды, суть газы съ особымъ характернымъ непріятнымъ запахомъ. Вообще всѣ эти 4 элемента представляютъ полнѣйшее сходство по своимъ химическимъ свойствамъ.

Для элементовъ этой группы также, какъ и для группы галоидовъ, замѣчается связь между величиною химической энергіи элемента и его атомнымъ вѣсомъ, а именно: съ увеличеніемъ атомнаго вѣса уменьшается химическая энергія элемента. Такъ, кислородъ представляетъ собою самый энергичный элементъ этой группы, теллуръ - наименѣе энергичный, сера же и селенъ занимаютъ мѣста средніе.

Сѣра.
(S = 32.)

Сѣра принадлежитъ къ числу элементовъ, значительно распространенныхъ въ природѣ, и является, какъ свободного, такъ и въ видѣ разнообразныхъ соединеній съ другими тѣлами. Главнымъ образомъ она встрѣчается въ природѣ въ видѣ разнообразныхъ соединеній съ металлами (сѣрнистые металлы, носящіе названіе колчедановъ) или-же въ видѣ солей сѣрной кислоты, преимущественно гипса $CaSO_4$. Нѣкоторыя изъ этихъ солей сѣрной кислоты находятся въ природѣ въ большихъ количествахъ, образуя цѣлыя залежи; таковы, напр., пласты гипса $CaSO_4$, сѣрнонатровой соли Na_2SO_4, сѣрномагніевіальной и тому подобныхъ, являющихся въ отложеніяхъ несомнѣнно морского характера. Наконецъ, въ природѣ встрѣчается и самородная сѣра, т. е. свободная, не въ видѣ соединеній съ другими элементами. Такого, она встрѣчается чаще всего вблизи нынѣ дѣйствующихъ или потухшихъ вулкановъ, и въ Европѣ

важнѣйшимъ мѣсторожденіемъ является Сицилія. Въ Россіи изв. залежи также богатыя мѣсторожд-

дения серы, напр. на Кавказѣ (Дагестанъ), въ Средне-азіатскихъ владѣніяхъ; но эти мѣсторожденія лежатъ въ столь мало еще культурныхъ мѣстностяхъ, что они являются пока еще почти недоступными для разработки.

Полученіе. Встрѣчающаяся въ природѣ самородная сѣра не является чистою, а обыкновенно сопровождается тѣми пористыми породами, которыя находятся вблизи вулкановъ, и которыя сѣра, какъ вещество легкоплавящееся, пропитываетъ. Отдѣленіе сѣры отъ этихъ породъ производится на основаніи того, что она при нагрѣваніи легко плавится. Добываніе производятъ способомъ, состоящимъ въ томъ, что кучи самородной сѣры плотно закрываютъ дерномъ и землей, оставляя одно или нѣсколько отверстій, и потомъ зажигаютъ сѣру снизу. Часть сѣры при этомъ сгораетъ, отдавая развивающееся при горѣніи тепло всей кучѣ, и тепла этого оказывается достаточнымъ для того, чтобы расплавить всю остальную сѣру, которая и стекаетъ въ предназначенное для этого углубленіе въ почвѣ. Полученная такимъ способомъ сѣра, называемая въ продажѣ „комовою", содержитъ еще

нѣкоторыя примѣси, для избавленія отъ которыхъ сѣру перегоняютъ въ чугунныхъ ретортахъ, пріемниками которыхъ служатъ деревянныя колбы съ каменнымъ углемъ. При этомъ первая порція паровъ сѣры, войдшихъ въ холодную камеру, сгущается прямо изъ парообразнаго состоянія въ твердое и образуетъ мелкій порошокъ сѣры, носящій названіе „сѣрнаго цвѣта", и только тогда, когда пріемникъ достаточно нагрѣется, сѣра начинаетъ получаться въ видѣ жидкости. Эту расплавленную сѣру отливаютъ въ формы, и такая, отлитая въ палочки сѣра, поступаетъ въ продажу подъ названіемъ „черенковой".

Свойства. Обыкновенная, такъ называемая черенковая сѣра, представляетъ собою твердое, хрупкое тѣло желтаго цвѣта, который блѣднѣетъ съ пониженіемъ температуры и почти совершенно исчезаетъ при (-50°). Она нерастворима въ водѣ, немного растворяется въ спиртѣ, лучше въ скипидарѣ и уксусной кислотѣ. Очень хорошимъ растворителемъ ея является вещество, представляющее собою соединеніе сѣры съ углеродомъ - сѣроуглеродъ CS_2, летучая, пахучая жидкость.

Как и кислород, сера принадлежит к числу элементов, являющихся в нескольких аллотропических модификациях, и таких аллотропических модификаций для серы известны три.

Если раствор серы в сероуглероде будем подвергать медленному испарению, то из такого раствора выкристаллизуются хорошо образованные прозрачные кристаллы серы, принадлежащие к ромбической системе и представляющие собою ромбические октаэдры. Удельный вес такой кристаллической серы = 2,045. Сплавленная сера, отлитая в формы и охлажденная, хотя более или менее продолжительного периода времени имеет удельный вес = 2,07, т. е. почти такой-же, как и кристаллическая сера вышеприведенной формы, что и указывает нам на тождество обыкновенной черенковой серы с тою, которая кристаллизуется в ромбических октаэдрах.

Описываемое видоизменение серы плавится при температуре, несколько высшей 100° — (114°,5) и образует серую легко-подвижную светло-желтую жидкость. Если расплавленную осторожно серу, чуть-

затѣмъ постепенно охлаждать ее такъ, чтобы сверху образовалась кора застывшей серы, а внутри еще осталась жидкая расплавленная сера, то при этомъ затвердѣвающая сера является уже въ другой кристаллической формѣ. Это легко видѣть, пробивъ въ корѣ застывающей серы отверстіе, и выливая черезъ него оставшуюся расплавленную серу. Тогда на стѣнкахъ сосуда замѣчаются игольчатые кристаллы серы, принадлежащіе къ моноклиноэдрической системѣ (система эта характеризуется 3-мя осями, изъ которыхъ 2 перпендикулярны, а 3-я наклонна) и представляющіе собой косыя призмы. Эти призматическіе кристаллы - бурovатаго цвѣта, прозрачны, имѣютъ нѣсколько меньшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ октаэдрическая сера, а именно: 1,93, и плавятся при нѣсколько высшей температурѣ, чѣмъ эта послѣдняя (ок. 120°); такие какъ и октаэдрическая сера, они хорошо растворяются въ сѣроуглеродѣ. Но это второе кристаллическое видоизмѣненіе серы весьма непостоянно: очень скоро на поверхности кристалловъ появляются желтоватыя пятна, быстро разрастающіяся по всей поверхности

ти кристалла, и скоро вся соль принимаетъ видъ соли октаэдрической. При этомъ кристаллизаціи это не ограничивается тѣмъ, что вся бугроватая масса призматической соли желтѣетъ и перемѣняетъ свой удѣльный вѣсъ, но, какъ оказывается, косыя призмы, въ которыхъ она кристаллизуется, распадаются при этомъ на мельчайшіе кристаллы октаэдрической соли, сохраняя однако-же внѣшнюю форму призмы. Переходъ этотъ сопровождается довольно значительнымъ выдѣленіемъ тепла, такъ что температура можетъ повыситься на 12°. Это легко видѣть изъ слѣдующаго опыта. Если приготовить призматическіе кристаллы соли въ достаточно большомъ количествѣ, опустить въ ихъ массу термометръ и затѣмъ вызвать этотъ переходъ, для чего достаточно прилить немного раствора октаэдрической соли въ сѣрнуглеродѣ, то при такомъ условіи переходъ этотъ совершается сразу во всей массѣ соли, и термометръ показываетъ повышеніе температуры. — Наконецъ, третье видоизмѣненіе соли получается при слѣдующихъ обстоятельствахъ. — Если расплавивши обыкновенную

серу, мы будемъ продолжать нагрѣваніе дальше, то увидимъ, что характерный свѣтложелтый цвѣтъ расплавленной серы сохраняется не долго, а по мѣрѣ повышенія температуры становится все темнѣе и темнѣе; вмѣстѣ съ тѣмъ и расплавленная сера становится все болѣе густой и менѣе подвижной. Наконецъ при t° 230° образуется темная масса серы настолько густая, что сосудъ, въ которомъ она заключена, можетъ быть опрокинутъ и сера не выльется. Если будемъ продолжать нагрѣваніе выше 230°, то сера вновь станетъ жидкою, хотя и не пріобрѣтетъ первоначальнаго цвѣта, и наконецъ при 440° она закипитъ. Если такую нагрѣтую до 400° серу вылить тонкой струей въ холодную воду, то получается бурая, вязкая эластическая масса, могущая вытягиваться въ нити. Это и есть третье видоизмѣненіе серы, такъ называемая „аморфная" или „эластическая" сера. - Но и въ этомъ аморфномъ состояніи сера не остается долгое время. Спустя нѣкоторый промежутокъ времени, мягкая, прозрачная ея масса твердѣетъ, становится мутною и

переходить въ обыкновенное желтое видоизмѣненіе сѣры, причемъ также замѣчается выдѣленіе тепла, какъ и при превращеніи призматической сѣры въ октаэдрическую. Такое превращеніе аморфной сѣры въ октаэдрическую совершается очень быстро, если нагрѣть ее до 95°, причемъ выдѣляется столь значительное количество тепла, что температура поднимается до 112° и часть сѣры даже расплавляется. Это аморфное видоизмѣненіе сѣры характеризуется между прочимъ тѣмъ, что нѣкоторая часть ея нерастворима въ сѣрнистомъ углеродѣ, и если облить ее этою жидкостью, то въ растворъ переходитъ сѣра, имѣющая ромбическую форму, но нѣкоторая часть сѣры остается нерастворенною. Замѣчательно, что сѣрный цвѣтъ растворяется въ сѣроуглеродѣ только на половину; это указываетъ намъ на то обстоятельство, что онъ представляетъ собою смѣсь двухъ видоизмѣненій - одного изъ кристаллическихъ и аморфнаго.

Такимъ образомъ сѣра является въ трехъ видоизмѣненіяхъ: въ видѣ „октаэдрической" сѣры, „призматической" и „аморфной". Изъ этихъ видо-

видоизменений самым прочным является октаэдрическое состояние серы. В этом состоянии сера может сохраняться при обыкновенной температуре неопределенно долгое время и, как мы видели выше, в эту форму переходят другие видоизменения серы.

Все эти видоизменения кроме своей внешней формы отличаются, как мы уже видели, следующими свойствами: октаэдрическая сера удельно тяжелее двух прочих; затем две кристаллические модификации растворимы в CS_2, а аморфная растворима только отчасти. Равница в удельных весах, затем выделение тепла при переходе серы из одной модификации в другую, указывает нам на то, что частица серы во всех этих видоизменениях различна, что здесь также, как и для озона, существование различных видоизменений должно объяснить различной группировкой большого или меньшого числа атомов в частице серы. На это указывает между прочим и различие плотностей паров серы при различных температурах.

Плотность паров серы при темпера-

туръ около 500°, опредѣленная по отношенію къ H, оказывается = 96. Сѣрѣов., по формулѣ Жерара частичный вѣсъ такой сѣры = M = 96 × 2 = 192. Но такъ какъ атомный вѣсъ сѣры = 32, то, слѣдоват., частица сѣры при такой температурѣ содержитъ 192 : 32 = 6 атомовъ, имѣетъ, слѣд., составъ S_6. Далѣе, опытъ показываетъ, что при повышеніи температуры, а именно, начиная съ 700°, плотность паровъ сѣры по отношенію къ H быстро уменьшается, и при 834° достигаетъ нѣкотораго тіітіт'а, а именно: =32. Частичный вѣсъ будетъ тогда = 64, а, слѣдов., при этой температурѣ въ частицѣ сѣры содержится 2 атома, и, слѣдов., частичная формула будетъ S_2. Слѣдов., при превращеніи сѣры въ паробразное состояніе сначала получаются молекулы, состоящія изъ 6 атомовъ, которыя при t° 700° начинаютъ диссоціировать, разлагаясь на нормальныя двухъ-атомныя молекулы, причемъ при t° 834° разложеніе бываетъ полное. — Наоборотъ, при охлажденіи паровъ сѣры отъ 834°, частица ея начинаетъ вновь уплотняться, проходя тѣже стадіи.

Читая на главахъ этотъ фактъ, мы

вправѣ будемъ заключить, что такое различіе въ строеніи молекулы серы можетъ имѣть мѣсто и въ жидкомъ ея состояніи, т. е. и тогда могутъ существовать при различныхъ условіяхъ молекулы съ различнымъ содержаніемъ атомовъ, можетъ быть еще болѣе сложнымъ, чѣмъ когда сера находится въ парообразномъ состояніи. Это предположеніе подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что при переходѣ одного видоизмѣненія серы въ другое замѣчается выдѣленіе теплоты — признакъ, указывающій на существованіе химической реакціи — соединенія. Но такъ какъ въ данномъ случаѣ мы имѣемъ лишь одну серу и, слѣд., кромѣ, какъ съ серой-же она ни съ чѣмъ соединиться не можетъ, то мы должны заключить, что въ данномъ случаѣ происходитъ соединеніе молекулъ серы между собою, уплотненіе ихъ.

— По своему химическому характеру сера представляетъ тѣло весьма энергичное, сходное съ кислородомъ и хлоромъ; такъ, подобно имъ, она соединяется почти со всѣми элементами съ отдѣленіемъ тепла и свѣта, образуя сернистыя соединенія, весьма сходныя

как мы уже говорили выше, с аналогичными кислородными соединениями. Так, большинство металлов, сплавленных или нагретых с серой, с ней соединяются, а тонкия проволоки большого числа металлов даже горят в парах серы. — Сера при нагрета в воздухе до 250°, сера загорается и горит бледно-синеватым пламенем, соединяясь с кислородом воздуха, и образуя газообразное соединение SO_2 - сернистый ангидрид.

Селен.
(Se = 79,5)

В природе селен встречается довольно редко и притом в весьма малых количествах. Соединения его с некоторыми металлами сопровождают иногда сернистые металлы; так, напр., железный колчедан FeS_2 почти всегда содержит незначительную примесь селенистого железа $FeSe_2$. Это последнее обстоятельство и служит источником для получения свободного селена, а именно: при переработке железного колчедана на серную кислоту получается, как побочный продукт, и свободный селен. Для получения серной кис-

лоты колчедан обжигают и получающіеся при этомъ газы-сѣрнистый ангидридъ SO_2 и селенистый ангидридъ SeO_2 - отводятъ въ свинцовыя камеры, гдѣ они и реагируютъ съ находящимися тамъ окислами азота и водянымъ паромъ. Эти два газа не дѣйствуютъ, пока они сухіе, другъ на друга; но лишь только они попадаютъ въ свинцовыя камеры, содержащіе значительное количество водяныхъ паровъ, какъ тотчасъ-же между ними начинается реакція, причемъ сѣрнистый ангидридъ SO_2 раскисляетъ селенистый ангидридъ, превращаясь самъ въ сѣрную кислоту; селенъ-же получается свободнымъ.

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

Получающійся при этомъ свободный селенъ и осѣдаетъ на стѣнкахъ камеръ въ видѣ краснобураго порошка.

Свойства. По своимъ свойствамъ селенъ представляетъ полнѣйшее сходство съ сѣрой. Такъ напр., также, какъ и она, онъ извѣстенъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: аморфномъ, нерастворимомъ въ CS_2, и кристаллическомъ растворимомъ: быстро охлажденный онъ получается аморфнымъ, при медленномъ охлажденіи - кристаллическимъ. При этомъ изъ аморфнаго состоянія селенъ

также постепенно переходитъ въ кристаллическое, и такой переходъ также сопровождается выдѣленіемъ тепла, какъ и для серы, такъ что здѣсь видна ясная аналогія съ серой. - Въ аморфномъ видѣ, сплавленный, селенъ представляетъ бурую массу, слабо просвѣчивающую, а въ кристаллическомъ - онъ имѣетъ видъ серебра 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.

Теллуръ.

Te = 128.

Теллуръ встрѣчается еще рѣже селена, причемъ онъ не сопровождаетъ серы, а является самостоятельнымъ или свободнымъ или въ соединеніи главнымъ образомъ съ золотомъ, серебромъ и

свинцомъ. По внѣшности онъ имѣетъ вполнѣ металлическій видъ - сѣростальнаго цв., очень хрупокъ, такъ что легко превращается въ порошокъ; но онъ дурно проводитъ теплоту и электричество и въ этомъ отношеніи, какъ и во многихъ другихъ, представляетъ переходъ отъ металловъ къ металлоидамъ. - Теллуръ - наименѣе энергичный элементъ группы кислорода. На воздухѣ онъ горитъ, какъ и сѣра, синеватымъ пламенемъ, образуя теллуристый ангидридъ TeO_2.

Соединенія элементовъ группы кислорода съ водородомъ.

Всѣ элементы кислородной группы способны давать съ водородомъ соединенія, аналогичныя соединеніямъ съ водородомъ перваго элемента этой группы - кислорода. Такъ, при пропусканіи водорода черезъ расплавленную сѣру, образуется сѣрнистый водородъ - газообразное тѣло, представляющее большое подобіе съ водой. - Сѣра съ водородомъ образуетъ и другое соединеніе, непостоянное, легко разлагающееся, - многосѣрнистый водородъ, составъ котораго предположительно выражаютъ формулой H_2S_2, сопоставляя его съ перекисью водорода H_2O_2.

Сѣрнистый водородъ.
H_2S.

Сѣрнистый водородъ, наз. также „сѣроводородомъ", встрѣчается въ природѣ въ вулканическихъ газахъ и въ видѣ раствора во многихъ минеральныхъ водахъ, носящихъ названіе „сѣрныхъ". Онъ образуется также при гніеніи органическихъ веществъ, содержащихъ въ своемъ составѣ сѣру, напр., бѣлковыхъ веществъ, которыя, гніющія, отдаютъ свою сѣру въ видѣ сѣроводорода, этимъ и объясняется сходство запаха этого послѣдняго съ запахомъ тухлыхъ яицъ.

Какъ мы уже говорили выше, сѣроводородъ можетъ быть полученъ прямымъ соединеніемъ сѣры съ водородомъ, что достигается пропусканіемъ водорода черезъ расплавленную сѣру или пропусканіемъ смѣси сѣрныхъ паровъ и водорода черезъ накаленныя пористыя тѣла. Но при этомъ получаются незначительныя количества сѣроводорода, кромѣ того сама операція представляетъ нѣкоторыя неудобства, почему обыкновенно сѣроводородъ готовятъ другимъ путемъ, употребляя пріемъ очень сходный съ тѣмъ, который примѣняется для полученія соединеній галлоидовъ съ водородомъ, а

именно черезъ двойное разложеніе сѣрнистыхъ металловъ, замѣняя металлъ водородомъ, посредствомъ дѣйствія на сѣрнистые металлы кислотъ. Сѣрнистые-же металлы обрабатываются очень легко, а нѣкоторые изъ нихъ даже встрѣчаются въ природѣ, напр., желѣзный колчеданъ, представляющій собою двусѣрнистое желѣзо FeS_2. Впрочемъ, желѣзный колчеданъ не годится для полученія H_2S, такъ какъ съ кислотами прямо не реагируетъ, и потому обыкновенно употребляютъ низшую степень соединенія желѣза съ сѣрой, односѣрнистое желѣзо FeS, получаемое искусственно сплавленіемъ смѣси Fe и S въ опредѣленной пропорціи, и представляющее собой черное тѣло, нерастворимое въ водѣ. Если на это сѣрнистое желѣзо дѣйствовать кислотой, то Fe замѣщаетъ водородъ въ кислотѣ и даетъ сѣрножелѣзную соль $FeSO_4$, а H въ свою очередь становится на мѣсто желѣза, соединяется съ сѣрой и образуетъ H_2S

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

Получающійся по этой реакціи сѣроводородъ всегда содержитъ примѣсь водорода, и присутствіе этого послѣдняго объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что невозможно идеально отвѣсить Fe и S какъ равъ въ такой т. н. эдкій, ко-

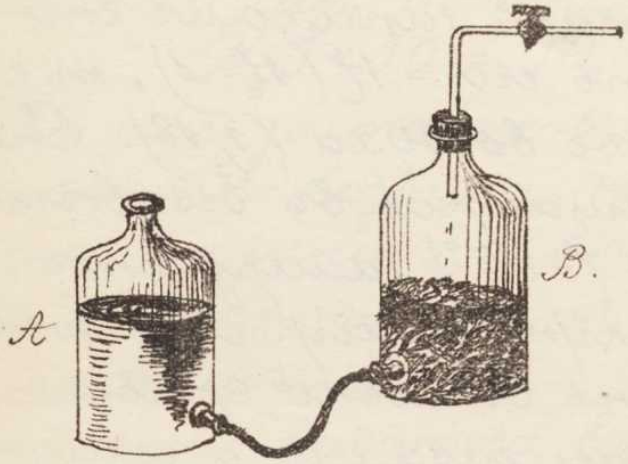
торая необходима для получения FeS. Но так как, если окажется избыток серы, то образуется двусернистое железо, не реагирующее с кислотами, то предпочитают обыкновенно нарочно брать избыток железа, а этот-то последний, реагируя с кислотой, и дает водород. $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$.

Для тех целей, когда обыкновенно употребляется H_2S, напр., при качественном химическом 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, и выделяющийся по реакции: $Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$ сероводород промывают в воде, чтобы освободить его от паров соляной кислоты.

Операцию приготовления H_2S можно вести в снаряде Кипа. Но снаряд этот имеет в данном случае то неудобство что в виду очень большого применения сероводорода в лабораторной практике, снаряд приходится часто опорож-

ливать. Гораздо удобнее прибор, изображенный на Фиг. 39. Он состоит из двух склянок A и B, имеющих вверху отверстия, закрытые пробками. В пробки эти вставляются трубки, соединяющиеся друг с другом помощью каучуковой трубки с зажимным краном. В одну склянку, снабженную газоотводной трубкой с краном, помещают куски FeS, в другую — наливают кислоты. Если открыть выпускной кран и сообщить между собою сосуды A и B, то кислота притечет к FeS, и H_2S будет выделяться; если этот кран закрыть, то H_2S вытеснит кислоту из сосуда B, и выделение H_2S прекратится. Удобство этого снаряда состоит в том, что во 1-х, склянки могут быть достаточно большой ёмкости, во 2-х, легко совершается замена кислоты в склянке A свежей кислотой, причем для этого нет надобности трогать другую часть снаряда с FeS, и наконец, в 3-х, струю газа

Фиг. 39.



можно получать более или менее сильную, производя разницу давлений в сосудах A и B, для чего достаточно поместить эти сосуды на разные уровни.

Свойства. Сероводород есть безцветный газ, обладающий запахом гнилых яиц. Плотность его = 17 (H = 1), т. е. он несколько тяжелее воздуха (1,18). Он довольно легко (−74°) сгущается в безцветную жидкость, и при (−85°) замерзает в белую кристаллическую массу. В воде он растворяется очень обильно, сравнительно с постоянными газами, а именно: 1 об. воды при 0° растворяет 4 об. газа; раствор этот наз. „сероводородной водой" и обладает всеми свойствами газа. Сероводород очень ядовит, и млекопитающие умирают уже в атмосфере, содержащей 1/200 этого газа.

Что касается до химических свойств сероводорода, то он весьма легко разлагается на свои составные части под влиянием самых разнообразных условий, и это объясняется тем обстоятельством, что он состоит из элементов весьма энергичных. Так, при насыщении воды сероводородом, этот последний реагирует с кислородом воздуха, растворенного в воде, и об-

разрушаясь при этомъ сѣра выдѣляется въ видѣ мелкаго порошка, обусловливая мутность жидкости. — Если зажечь H_2S, вытекающій 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 элементъ, имѣющій болѣе сродства къ кислороду, чѣмъ сѣра; эта-же послѣдняя выдѣляется.

Сродство водорода въ H_2S къ кислороду настолько сильно, что если направить струю H_2S на вещество, богатое кислородомъ, напр., на перекись свинца, то H_2S загорится.

Подобно кислороду, дѣйствуютъ на H_2S и галоиды, которые разлагаютъ его, отнимая отъ него H и выдѣляя сѣру въ свободномъ состояніи, напр:

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

Съ другой стороны и сѣра, находящаяся въ H_2S, обнаруживаетъ стремленіе къ соединенію съ металлами, что также ведетъ къ разрушенію H_2S. Этимъ объясняется, почему въ жилыхъ помѣщеніяхъ, а особенно вблизи отхожихъ мѣстъ, быстро чернѣютъ серебряныя вещи:

серебро реагируетъ, хотя и очень слабо съ H_2S: $H_2S + 2Ag = Ag_2S + H_2$,
и этой реакціи помогаетъ еще кислородъ воздуха, дающій съ водородомъ сѣроводорода воду, и такимъ образомъ способствующій взаимодѣйствію между серебромъ и сѣрой; получающееся-же при этомъ сѣрнистое серебро Ag_2S — чернаго цвѣта.
При реакціяхъ взаимодѣйствія сѣроводорода съ металлами выдѣляется водородъ также, какъ и при реакціяхъ кислотъ съ металлами; такъ что въ этомъ отношеніи H_2S представляетъ свойства кислоты. На его слабыя кислотныя свойства указываетъ и влажная синяя лакмусовая бумажка, окрашиваемая сѣроводородомъ въ слабо-красный цвѣтъ.
Продукты взаимодѣйствій сѣроводорода и металловъ — „сѣрнистые металлы" могутъ быть получены не только дѣйствіемъ H_2S на свободные металлы, но также при дѣйствіи ихъ на соли различныхъ металловъ. Такъ, если взять соль какого-либо металла, напр. $CuSO_4$ и пропускать черезъ нее H_2S, то S соединяется съ металломъ, находящимся въ солиі,

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

и изъ $CuSO_4$ и H_2S образуется сѣрнистая мѣдь CuS и выдѣляется свободная кислота.

Сърнистые металлы имѣютъ важное значеніе въ аналитической химіи. Значеніе это обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что сърнистые металлы могутъ быть раздѣлены на 3 главныхъ класса: одни - растворимы въ водѣ, другіе - въ водѣ нерастворимы, но реагируютъ съ кислотами и, наконецъ, третьи - нерастворимы ни въ водѣ, ни въ кислотахъ. При этомъ, такъ какъ нерастворимые сърнистые металлы являются окрашенными въ различные, характерные для каждаго изъ нихъ, цвѣта, то съ одной стороны представляется возможность отдѣлить металлы, сърнистыя соединенія которыхъ нерастворимы, отъ тѣхъ металловъ, сърнистыя соединенія растворимы, а съ другой стороны прямо по цвѣту можно опредѣлить, сърнистое соединеніе какого металла находится въ осадкѣ.

Обыкновенныйшіе металлы, въ зависимости отъ своихъ сърнистыхъ соединеній, раздѣляются на выше поименованныя 3 группы слѣдующимъ образомъ:

I^{ая} группа.

Калій, натрій, барій, стронцій, литій

II-я группа.

Цинкъ — бѣлый осадокъ
Желѣзо — черный —"—
Марганецъ — тѣлесный —"—
Кобальтъ — черный —"—
Никкель — черный —"—

III-я группа.

Платина — темнобурый —"—	Мѣдь — черный —"—
Золото — темнобурый —"—	Серебро — черный —"—
Олово — желтый —"—	Кадмій — желтый —"—
Мышьякъ — желтый —"—	Ртуть — черный —"—
Сурьма — оранжевый —"—	Свинецъ — черный —"—

Это дѣленіе металловъ на группы и характерные цвѣта сѣрнистыхъ соединеній каждаго металла и объясняютъ намъ важное значеніе, какъ сѣрнистыхъ металловъ, такъ и сѣроводорода при качественномъ химическомъ анализѣ. Если гимъемъ, напр., растворъ соли какого-либо металла и будемъ пропускать черезъ него H_2S, то этотъ послѣдній выдѣлитъ металлъ соли въ видѣ сѣрнистаго металла. Если осадка не получается, то этимъ самымъ исключается присутствіе всѣхъ тѣхъ металловъ, сѣрнистыя соединенія которыхъ нерастворимы, т. е. металловъ 3-ей группы. Слѣд. мы гимъемъ дѣло съ метал-

лом 2-й или 1-й группы. Если это металл 2-й группы, напр. железо, не дающее осадка потому, что при этом выделяется свободная кислота, растворяющая сернистое железо, напр.:

$$FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4$$

и затем сейчас-же:

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

то в данном случае, чтобы узнать, металл какой группы 1-й или 2-й мы имеем, можем прибавить основания, которое связывало-бы образующуюся свободную кислоту. Если и в таком случае осадка не получается, то нам остается только заключить, что мы имеем дело с металлом 1-й группы, т. е. это или Ca, или Ba, или St и т. д.

Таким образом, действуя сероводородом мы имеем возможность определить, к какой группе относится имеющийся у нас металл. Иногда возможно металлы, относящиеся к одной и той-же группе, в свою очередь разбить еще на отдельныя группы, что еще более облегчает задачу анализа. Для этого можно воспользоваться свойством сернистых соединений одних металлов растворяться в сернистых щелочах, напр., в сернистом

аммоніѣ, другихъ - нерастворяться.
Такъ напр., металлы 3ей группы можно раздѣлить на 2 категоріи. Въ одну категорію войдутъ металлы: золото, платина, олово, мышьякъ, сурьма, сѣрнистыя соединенія которыхъ растворимы въ сѣрнистомъ аммоніѣ; въ другую - мѣдь, серебро, кадмій, ртуть, свинецъ, сѣрнистыя соединенія которыхъ нерастворимы въ сѣрнистомъ аммоніѣ. Иногда возможно такое дѣленіе металловъ какой-либо группы на основаніи свойствъ сѣрнистыхъ соединеній одних металловъ растворяться въ слабой HCl, другихъ нѣтъ. Такъ, металлы 2ой группы можно раздѣлить на 2 категоріи: 1) цинкъ, марганецъ, желѣзо, сѣрнистыя соединенія которыхъ растворимы въ слабой HCl, и 2) никкель, кобальтъ, сѣрнистыя соединенія которыхъ нерастворимы въ слабой HCl.

Надо имѣть въ виду, что задача анализа чаще всего сводится къ узнанію металла. Для того, чтобы возможно было при этомъ анализѣ примѣнить сѣроводородъ, необходимо имѣть металлъ въ видѣ растворимой соли. Соль же металла получить легко, такъ какъ большинство металловъ растворяются

въ какихъ либо кислотахъ, и даже составляющіе въ этомъ отношеніи исключеніе - платина и золото имѣютъ своихъ растворителей - царскую водку и селеновую кислоту.

Покажемъ теперь на опытѣ, какъ можно пользоваться сѣроводородомъ при качественномъ анализѣ. - Будемъ пропускать H_2S черезъ ряфъ сосудовъ, содержащихъ растворъ солей различныхъ металловъ. Первые 3 сосуда содержатъ у насъ растворъ солей металловъ, относящихся къ $3^{ей}$ группѣ; первый - растворъ соли мышьяка, второй - сурьмы и третій - мѣди; и при пропусканіи прямо черезъ растворы этихъ солей сѣроводорода получаются осадки: желтый для мышьяка, оранжевый для сурьмы и черный - для мѣди.

Слѣдующіе 3 сосуда содержатъ растворъ солей металловъ $2^{ой}$ группы: первый - растворъ соли желѣза, второй - марганца и третій - цинка. При пропусканіи черезъ эти растворы H_2S, мы осадка не получимъ, и лишь по прибавленіи щелочи образуется осадокъ - въ $1^{ой}$ склянкѣ - черный, во $2^{ой}$ - тѣлесный и въ $3^{ей}$ - бѣлый. Наконецъ, послѣдній сосудъ содержитъ растворъ соли металла $1^{ой}$ группы - калія,

и осадка въ этомъ сосудѣ не получится ни при непосредственномъ дѣйствіи H_2S, ни по прибавленіи щелочи.

Многосѣрнистый водородъ.

H_2S_2

Водородъ съ сѣрой образуетъ не только сѣрнистый водородъ H_2S, но и другую степень соединенія, наз. „многосѣрнистымъ водородомъ", подобно тому, какъ онъ соединяется съ кислородомъ, образуя не только воду, но и перекись водорода.

Полученіе. Многосѣрнистый водородъ получается при дѣйствіи соляной кислоты на многосѣрнистый кальцій. Если взять обыкновенную жженую известь CaO и облить ее водою, то она „гаснетъ", т.е. присоединяетъ къ себѣ воду, образуя гидратъ окиси кальція $Ca(HO)_2$:

$$CaO + H_2O = Ca(HO)_2$$

– бѣлое порошкообразное тѣло, нерастворимое въ водѣ. Если такую гашеную известь облить водой и затѣмъ напускать съ сѣрой, то происходитъ реакція, продуктами которой являются не только сѣрнистый кальцій CaS, но и болѣе сложныя соединенія сѣры съ кальціемъ, напр. важный для насъ въ данномъ случаѣ двухсѣрнистый

кальций CaS_2 и т. д.; все эти сернистые соединения кальция растворимы в воде и потому получаются в виде желтой жидкости. Если к этой жидкости прибавить соляной кислоты, то и происходит образование многосернистого водорода:

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

который выделяется сначала в виде эмульсии, т. е. в виде очень мелких капель, а затем эмульсия эта постепенно оседает на дно и стенках сосуда, что и обусловливает постепенное просветление жидкости.

Реакцию необходимо вести на холоду и в соляную кислоту, несколько разбавленную водою, вливать раствор сернистых соединений кальция. Если же поступать наоборот, т. е. приливать кислоту к этому раствору, то многосернистый водород или совсем не образуется или-же образуется в ос. малом количестве, так как по образовании он тотчас-же разлагается. Вообще, это - вещество крайне непрочное, разлагающееся уже при обыкновенной температуре на H_2S и S.

Это непостоянство H_2S_2 составляет большое препятствие к его изучению,

почему и вопрос о составе его в настоящее время еще не решен окончательно. Обыкновенно формулу его принимают - H_2S_2 по аналогии с перекисью водорода H_2O_2, а эта аналогия подтверждается еще одним общим свойством этих двух соединений - способностью белить ткани.

Селенистый и теллуристый водороды. H_2Se, H_2Te.

С водородом селен и теллур дают соединения такого-же типа, как и сера: H_2Se и H_2Te. Это суть газы с неприятным запахом, по свойствам своим подобные сероводороду и также, как и этот последний дающие с металлами соединения, окрашенные в различные цвета.

Соединения серы с галлоидами.

Сера с хлором дает несколько соединений, из которых самые прочные: S_2Cl_2 - однохлористая сера, SCl_2 - двухлористая сера и SCl_4 - четыреххлористая сера. Все эти соединения могут быть получены прямым действием хлора на серу, причем соединение идет весьма энергично и сопровождается выдели-

нимъ большого количества тепла. Изъ нихъ самое прочное:

Однохлористая сѣра.
S_2Cl_2.

Однохлористая сѣра получается при пропусканіи тщательно высушеннаго хлора (такъ какъ S_2Cl_2 разлагается водою) черезъ расплавленную сѣру. Она представляетъ собою бурo-жел- -тую жидкость, сильно дымящуюся на воздухѣ, уд. в. 1,7 при 0°, кипящую при 138° и легко перегоняющуюся, съ весьма сильнымъ непріятнымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ хлора. Она хорошо растворяетъ сѣру и разлагается водою, такъ что при вливаніи ея въ воду она падаетъ на дно, а затѣмъ разлагается по реакціи:

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

и жидкость мутнѣетъ отъ выдѣляющейся сѣры.

Двухлористая сѣра.
SCl_2

Двухлористая сѣра SCl_2 получается при насыщеніи однохлористой сѣры хлоромъ. Это - жидкость болѣе темнаго цвѣта и съ болѣе рѣзкимъ запахомъ, чѣмъ S_2Cl_2, во многомъ очень сходная съ послѣдней, также

разлагающаяся водой, но не способная перегоняться, так как при этом разлагается на S_2Cl_2 и Cl_2.

Четыреххлористая сера, SCl_4.

Четыреххлористая сера SCl_4 получается пропусканием хлора через двухлористую серу при низких температурах. Но это соединение S с Cl настолько непрочно, что даже при (-10°) часть присоединенного хлора выделяется, т. е. происходит уже диссоциация.

Что касается до галоидных соединений селена и теллура, то эти соединения аналогичны соединениям серы с хлором. Отличие состоит лишь в том, что высшия галоидныя соединения для этих двух элементов прочные соединений того-же типа для серы. Это и понятно.

Сера - яркий представитель металлоидов, хлор - также, и анионов, их соединения должны быть менее прочны, чем галоидныя соединения селена и теллура, имеющих менее ярко выраженныя металлоидныя свойства.

Атомность элементов.

В начале курса нами разсмотрены

были некоторыя правильности относительно соединенія элементовъ, какъ то: законъ эквивалентности, законъ кратныхъ пропорцій и т. д. Для объясненія этихъ законовъ не требовалось знанія многихъ фактовъ, а вполнѣ достаточно было произвести небольшое число опытовъ. Но элементы обладаютъ еще одной законностью, называемою „атомностью", къ объясненію которой возможно приступить лишь по изученіи достаточнаго количества элементовъ и ихъ соединеній. Собственно говоря, слѣдовало бы приступить къ объясненію этой послѣдней законности послѣ изученія элемента углерода и его соединеній, такъ какъ въ этихъ послѣднихъ особенно ярко проявляется эта законность, но, чтобы облегчить дальнѣйшее изученіе химіи, мы разсмотримъ ее теперь, руководствуясь при этомъ тѣмъ соображеніемъ, что она чрезвычайно уясняетъ строеніе тѣла, его составъ, придаетъ большую наглядность химическимъ формуламъ и реакціямъ и тѣмъ самымъ весьма сильно облегчаетъ ихъ запоминаніе.

— Сами 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, которая въ этомъ случаѣ будетъ называться „единицею сродства". Примемъ за эту единицу „количество химической энергіи, присущей одному атому водорода".

Разсматривая теперь соединенія различныхъ элементовъ съ водородомъ, мы увидимъ, что элементы можно распредѣлить по группамъ. Такъ:

I. Галлоиды даютъ съ H соединенія типа HCl, т.е. одинъ атомъ каждаго галлоида способенъ присоединить къ себѣ только одинъ атомъ H; вся энергія, находящаяся въ одномъ атомѣ, напр., хлора является вполнѣ насыщенною энергіей, присущей одному атому водорода. Отсюда слѣдуетъ, что 1 атомъ каждаго галлоида эквиваленте по своей химической энергіи одному атому водорода, и обладаетъ, слѣдов., одной единицей сродства.

II. Группа кислорода даетъ водородныя

соединения типа OH_2, т. е. каждый элемент этой группы способен присоединять на один свой атом - два атома водорода. Сиод., один атом каждого элемента этой группы эквивалентен по своей химической энергии двум атомам H, обладает, слод., двумя единицами сродства.

III. Далее увидим, что есть группа элементов, так наз. „группа азота" (азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb), водородные соединения элементов которой составлены по типу NH_3 (PH_3, AsH_3, SbH_3), т. е. один атом каждого элемента этой группы обладает тремя единицами сродства.

IV. Существует, наконец, „группа углерода." (углерод C, кремний Si, олово Sn), водородные соединения элементов которой составлены по типу CH_4 (SiH_4, SnH_4), т. е. один атом каждого элемента этой группы обладает четырьмя единицами сродства.

- Кроме поименованных нами соединений для всех этих элементов существуют соединения иного типа, наприм. O_2H_2, S_2H_2, N_2H_4, C_2H_2, C_2H_4, указывающие, по-видимому, на изменчивость атомности каждого элемента, но эти соединения следует рассматривать, как не-

гія предѣла, являющіяся съ не вполнѣ насыщеннымъ сродствомъ.

Такимъ образомъ мы видимъ, что различные элементы присоединяютъ къ себѣ различныя, но опредѣленныя количества атомовъ водорода. Это свойство элементовъ, требовать для своего насыщенія опредѣленное (въ смыслѣ tahimir'a) количество атомовъ водорода, и называется „атомностью". Тѣ элементы, которые насыщаются однимъ атомомъ H или, иначе сказать, химическая энергія атома которыхъ эквивалентна энергіи одного атома H, наз. „одноатомными" элементами (Cl, Br, J, Fl); 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 водорода насыщается атомъ 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 „двухэквивалентный, трехъэкв." и т. д. элем-

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 существуетъ дѣйствительно и подтверждается огромнымъ числомъ фактовъ. Напр., существуютъ соединенія галлоидовъ между собою, напр., соединеніе хлора съ бромомъ, 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 хлоромъ, то, имѣя въ виду, что O-элементъ двухатомный, а Cl-одноатомный, мы должны будемъ выразить составъ этого соединенія формулой: Cl_2O; такое соединеніе, дѣйствительно, существуетъ, и его мы уже знаемъ подъ названіемъ „окиси хлора".

Наконецъ, если въ соединеніяхъ какихъ либо элементовъ одинъ элементъ замѣщается другимъ, то атомность элемента также сохраняется. Напр., въ сое-

единицу углерода съ H_2 въ болотномъ газѣ или метанѣ CH_4, можно посредствомъ нѣкоторыхъ операцій замѣстить H кислородомъ. Результатомъ такого замѣщенія, какъ сказалось, не будетъ тѣло состава CH_3O, а состава CH_2O, состава удовлетворяющаго двухатомности кислорода.

Въ виду сказаннаго, чтобъ необходимости для опредѣленія эквивалентности какого-либо элемента получать непремѣнно его водородныя соединенія, что очень важно потому, что для многихъ элементовъ, особенно для металловъ, хотя и извѣстны водородныя соединенія, но непредѣленныя по своему составу, приближающіяся по свойствамъ къ растворамъ. Вполнѣ достаточно разсмотрѣть какое-либо вполнѣ опредѣленное соединеніе изучаемаго элемента съ другимъ какимъ нибудь элементомъ, атомность котораго уже опредѣлена, напр. съ Cl, и затѣмъ выразить найденный результатъ въ установленныхъ единицахъ сродства, т.е. по отношенію къ атому водорода.

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. 1атомъ Na эквивалентенъ по химической энергіи 1атому Cl. Но такъ какъ Cl - одноквиваленъ, то, слѣдов., и Na - также элементъ одноквиваленный, 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 двухквиваленный, и оксидъ его долженъ выражаться формулой: CaO.

Что эквивалентность элемента сохраняется въ его соединеніяхъ, можно показать на множествѣ примѣровъ. Какъ хорошій примѣръ можно привести еще слѣдующій: если въ болотный газъ или метанъ CH_4 замѣщать N азотомъ, то никогда не получится соединенія: CH_3N или CH_2N, а непремѣнно: CN - соединеніе, носящее названіе: „синильной кислоты".

Такимъ образомъ атомность элементовъ оправдывается громаднымъ количествомъ фактовъ. Но тѣмъ не менѣе все таки эта закономерность остается эмпирической и, какъ для таковой, для нея надо ждать, слѣдов., исключеній. Такія исключенія,

действительно, существуютъ. Такъ, фосфоръ P- трехэквивалентенъ, Cl-одноэквивалентенъ, слѣд., мы вправѣ ожидать высшаго соединенія PCl_5; но, какъ оказывается, кромѣ этого соединенія существуетъ еще соединеніе состава PCl_5. Точно также, галоиды - одноэквиваленты, а между тѣмъ Cl, соединяясь съ J, даетъ два соединенія JCl и JCl_3, изъ которыхъ второе, какъ мы видимъ, не удовлетворяетъ правилу атомности. Такимъ-же исключеніемъ изъ правила атомности можетъ служить и соединеніе азота: NH_4Cl - нашатырь.

Для объясненія этихъ исключеній нѣкоторые ученые принимаютъ „перемѣнную атомность", т. е. свойство элементовъ являться въ различныхъ соединеніяхъ съ различной атомностью. Но если признать атомность перемѣнною, то это значитъ свести все къ случайности, уничтожить самую существенную черту этой законности, безъ которой она является лишь простою совокупностью законовъ эквивалентности и кратныхъ пропорцій, выраженною другими словами. Правильнѣе разсматривать эти отступленія, какъ „частичныя, молекулярныя соединенія", происшедшія

отъ соединенія не атомовъ, а молекулъ силой молекулярнаго сродства. Дѣйствительно, во всѣхъ этихъ исключеніяхъ наблюдается одно общее правило, а именно: всегда къ имѣющемуся насыщенному соединенію присоединяется частица. Напр:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$
$$JCl_3 = JCl + Cl_2$$
$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

Такой взглядъ на эти исключенія изъ правила атомности оправдывается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что эти соединенія вообще непрочны и въ парообразномъ состояніи не существуютъ, такъ какъ разлагаются на отдѣльныя составляющія ихъ молекулы. Такъ, PCl_5 разлагается на PCl_3 и Cl_2, NH_4Cl — на NH_3 и HCl, что легко доказать диффузіей, такъ какъ NH_3 будетъ проходить гораздо легче HCl. —

Хотя и существуютъ исключенія изъ правила атомности, но число ихъ незначительно въ сравненіи съ той массой соединеній, которыя ему подчиняются. Поэтому правило это имѣетъ значительную степень общности и даетъ возможность дѣлать изъ него различные выводы. Въ особенности ус-

тановленіе этого правила оказало благотворное вліяніе въ области Органической химіи, которая именно ему обязана своими огромными успѣхами за послѣдніе время. Пользуясь правилом атомности, мы легко можемъ составить себѣ понятіе о томъ, какъ расположены атомы въ молекулѣ любого сложнаго тѣла. Эту послѣдовательную связь атомовъ въ молекулѣ какого либо тѣла или, какъ принято говорить, „химическое строеніе" или „структуру" тѣла можно изобразить графически, условившись предварительно обозначать каждую единицу сродства отдѣльной черточкой, напр., (-H). - Для примѣра попробуемъ составить структурную формулу воды. Разсматривая ея формулу: H_2O, мы замѣчаемъ, что здѣсь могутъ быть двѣ комбинаціи послѣдовательнаго соединенія атомовъ. Во 1-хъ, можно представить себѣ такую комбинацію: одинъ атомъ H соединяется съ другимъ атомомъ H, и образовавшаяся группа присоединяется къ атому O; но въ такомъ случаѣ предварительнымъ соединеніемъ двухъ атомовъ H между собою образуется молекула водорода H_2, а по правилу атомности это есть со-

динение насыщенное, не имеющее свободных единиц сродства, а потому не могущее присоединяться к кислороду Во 2-х, можно представить себе, что каждый атом Н присоединяется отдельно к атому О, и таким образом две единицы сродства этого последнего являются насыщенными. Написать это должно так: Н-О-Н Это и будет единственная правильная структурная формула воды. Разсуждая подобным-же образом, мы легко можем сделать заключение и о строении других тех, напр., разсмотренных нами выше кислородных кислот хлора.

Возьмем, напр., хлорноватистую кислоту ClOH. Здесь невозможно допустить, чтобы Cl и H соединялись сначала вместе, так как тогда O не мог-бы уже присоединяться к получившейся насыщенной частице. Но так как кислород 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 дру-

гомъ. Съ другой стороны мы видимъ, что здѣсь 2 атома О. Но на примѣрѣ свободнаго О мы знаемъ, что 2 атома О могутъ соединяться между собою, образуя частицу, и мы вправѣ заключить, что такое соединеніе можетъ существовать и въ частицѣ хлорнстой кислоты. Тогда структурная формула этой послѣдней будетъ: Cl–O–O–H. Наконецъ, структурныя формулы кислотъ хлорноватой и хлорной мы должны будемъ изобразить такъ:

Cl–O–O–O–H и Cl–O–O–O–O–H

На тѣхъ-же основаніяхъ легко догадаться, почему, напр., не можетъ существовать соединенія такого состава: CH_3O, а существуетъ – CH_4O. Дѣйствительно, если представимъ себѣ структурную формулу перваго соединенія: $C\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-O-\end{matrix}$, то мы найдемъ въ немъ одно сродство кислорода ненасыщеннымъ. Напротивъ, структурная формула соединенія CH_4O, наз. „метиловымъ спиртомъ" будетъ $C\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-O-H\end{matrix}$, и здѣсь свободное сродство кислорода является насыщеннымъ эквивалентнымъ количествомъ сродства водорода. –

Такъ какъ всѣ элементы образуютъ

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 летуче, и изъ наблюденій надъ его плотностью пара слѣдуетъ заключить, что формула его должна быть Fe_2Cl_6. Структурную-же формулу соединенія такого состава мы можемъ представить себѣ не иначе, какъ предположивъ, что 2 атома желѣза соединены своимъ-же сродствомъ между собою, а кромѣ того каждый изъ этихъ атомовъ еще насыщенъ хлоромъ, т.е. $Fe=\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$ $Fe=\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$ — Этими общими чертами мы и ограничимся въ изложеніи правила объ атомности элементовъ.

Кислородныя соединенія сѣры.

Съ кислородомъ сѣра 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_4 — ангидридъ надсѣрной кислоты — суть

соединения очень 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 этихъ кислотъ постоянна одна сѣрная; сѣрнистая-же существуетъ только въ видѣ слабыхъ водныхъ растворовъ, очень непостоянна, хотя соли ея и являются достаточно прочными.

Существуетъ кромѣ того цѣлый рядъ гидратовъ, для которыхъ неизвѣстны соотвѣтствующіе ангидриды. Это – кислоты: H_2SO_2 – гидросѣрнистая, $H_2S_2O_3$ – сѣрноватистая и $H_2S_2O_7$ – пиросѣрная.

Наконецъ существуетъ цѣлый рядъ кислотъ, такъ называемыхъ „тіоновыхъ", отличающихся другъ отъ друга лишь количествомъ заключающейся въ нихъ сѣры: $H_2S_2O_6$ – дитіоновая, $H_2S_3O_6$ – тритіоновая, $H_2S_4O_6$ – тетратіоновая и $H_2S_5O_6$ – пентатіоновая.

Изъ всѣхъ перечисленныхъ нами кислотъ мы изучимъ подробно лишь тѣ, которыя имѣютъ теоретическій или практическій интересъ, и потому относительно тіоновыхъ кислотъ, какъ не имѣющихъ особеннаго значенія ни въ томъ, ни въ другомъ отношеніи, мы ограничимся лишь однимъ

ихъ перечисленіемъ. Изученіе остальныхъ кислородныхъ соединеній серы мы начнемъ съ сернистаго ангидрида.

Сернистый ангидридъ.

SO_2

Сернистый ангидридъ или иначе „сернистый газъ" образуется при горѣніи серы или при накаливаніи сернистыхъ соединеній въ кислородѣ или въ воздухѣ. При этомъ исключительно образуется лишь сернистый ангидридъ SO_2 и никогда сѣрный – SO_3, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что сѣрный ангидридъ не выдерживаетъ развивающейся при этомъ высокой температуры и распадается на SO_2 и O.

Такимъ путемъ и готовятъ сернистый ангидридъ SO_2 для техническихъ цѣлей, сожигая серу или прокаливая желѣзный колчеданъ FeS_2. Способъ этотъ, очевидно, неудобенъ въ томъ случаѣ, когда желательно имѣть струю чистаго SO_2, и потому въ лабораторной практикѣ для приготовленія этого послѣдняго употребляется другой методъ, состоящій въ раскисленіи гидрата высшаго окисла - сѣрной кислоты. Это раскисленіе достигается различными путями, напр., дѣйствіемъ металловъ, изъ которыхъ наиболѣе удобнымъ является-

ся медь. На холоду эта последняя не действует на H_2SO_4, но при нагревании отнимает от нея кислород, результатом чего является выделение сернистаго 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 другой частицей 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 одним таким уравнением:

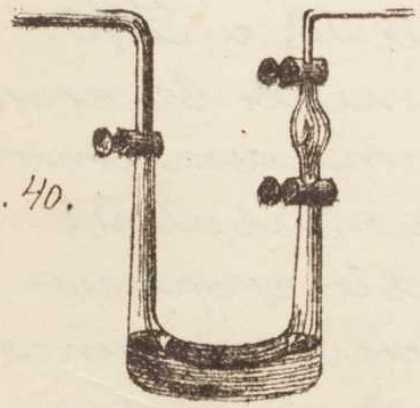
$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

В практике, для приготовления солей сернистой кислоты, идут более дешевым способом получения SO_2, почему обыкновенно разложение H_2SO_4 достигают не действием меди, а угля. $2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$

Здесь, как видно из уравнения, кроме SO_2 выделяется еще углекислый газ, и SO_2 не является уже чистым. Но так как сернистый ангидрид представляет собою гораздо более сильный оксид, чем угольный ангидрид CO_2, то для приготовления солей сернистой кислоты, причем этого последняго не имеет большого значения.

Свойства. – Сернистый ангидрид

представляетъ собою безцвѣтный газъ съ удушливымъ запахомъ, извѣстнымъ каждому, такъ какъ онъ развивается при горѣніи серы. Онъ вдвое тяжелѣе воздуха (плотность его по отношенію къ $H=32$), довольно легко (-10°) сгущается въ безцвѣтную жидкость, кипящую при (-8°) и затвердѣвающую при (-75°). Чтобы сгустить его въ жидкость, достаточно выдѣляющійся при дѣйствіи меди на H_2SO_4 газъ, высушенный пропусканіемъ черезъ сѣрную кислоту, провести въ U-образную трубку, снабженную кранами и окруженную смѣсью поваренной соли и толченаго льда (ф. 40); при этомъ въ трубкѣ получается безцвѣтная подвижная жидкость. Сжиженный SO_2 представляетъ собою отличное средство для полученія низкихъ температуръ, такъ какъ испаряясь при (-8°) онъ поглощаетъ столько тепла, что ртуть замерзаетъ, а хлоръ превращается въ жидкое состояніе; на этомъ основанъ и извѣстный физическій опытъ замораживанія воды въ раскаленномъ тиглѣ. — Сѣрнистый ангидридъ довольно обильно растворяется въ водѣ (при 0° 1v H_2O растворяетъ около 50 об.



Сер. 40.

SO_2), причемъ получающійся растворъ носитъ характеръ кислоты, такъ что можно считать, что когда SO_2 растворяется въ водѣ, то образуется гидратъ - сѣрнистая кислота H_2SO_3.

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Что гидратъ образуется, это доказывается тѣмъ, что растворъ SO_2 въ водѣ имѣетъ кислый вкусъ, окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ, съ основаніями даетъ довольно прочныя соли, напр. Na_2SO_3, т.е. имѣетъ всѣ свойства гидрата-кислоты. Но гидратъ этотъ весьма непроченъ, существуетъ только при низкихъ температурахъ, при обыкновенной-же разлагается на SO_2 и H_2O. Кромѣ кислотнаго характера въ сѣрнистой кислотѣ должно отмѣтить еще характеръ „возстановительный." Возстановительное дѣйствіе сѣрнистой кислоты и ея солей основывается на ихъ способности присоединять къ себѣ еще кислородъ, переходя въ сѣрную кислоту и ея соли.

$$H_2SO_3 + O = H_2SO_4$$

Сѣрнистый ангидридъ даже безъ присутствія воды способенъ присоединять къ себѣ еще O, переходя въ высшій окисель SO_3 - сѣрный ангидридъ, но это окисленіе

SO_2 совершается лишь въ присутствіи губчатой платины и при низкихъ температурахъ. $SO_2 + O = SO_3$.

Изъ реакцій SO_2 особенно интересна ея реакція съ H_2S, причемъ выдѣляется сѣра и образуется вода. Реакція эта интересна свойствами выдѣляющейся при ней сѣры, а именно: сѣра эта получается въ видѣ бѣлаго осадка, который не весь растворимъ въ сѣроуглеродѣ, а лишь отчасти. Это указываетъ намъ на то, что выдѣлившаяся S находится въ какомъ-то особомъ состояніи, и это можно объяснить тѣмъ обстоятельствомъ, что въ SO_2 - сѣра является электроположительной, а въ H_2S - электроотрицательной, и эта-то разность и должна отражаться на свойствахъ выдѣлившейся сѣры. На этомъ основаніи правильную реакцію написать такимъ образомъ:

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

Изъ свойствъ SO_2, находящихъ себѣ примѣненіе въ практикѣ, слѣдуетъ указать на его способность обезцвѣчивать различныя окрашенныя тѣла, почему влажный SO_2 и употребляется для бѣленія шерсти, шелка, разрушающихся отъ хлора, для вывода пятенъ отъ вина, іода и т. п. Особенно сильно подаются

этому обезцвечивающему действію SO_2 тѣ малопрочные пигменты, которыми окрашены въ природѣ цвѣты различныхъ растеній, напр. розы. Но сильнѣ обезцвѣчивающаго дѣйствія SO_2 совершенно иной, чѣмъ для озона, перекиси водорода и хлора. Тамъ происходитъ разрушеніе, сожиганіе пигментовъ, здѣсь-же скорѣе образованіе какого-то непрочнаго соединенія между пигментомъ и сѣрнистымъ ангидридомъ. Это доказывается тѣмъ обстоятельствомъ, что если вещество, обезцвѣченное сѣрнистымъ ангидридомъ, опустить въ воду, содержащую нѣкоторое количество сѣрной кислоты, 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 примѣненіе въ практикѣ, это его способность уничтожать міазмы, умерщвлять низшіе организмы. На этомъ основаніи SO_2 употребляется для окуриванія винныхъ бочекъ съ цѣлью уничтоженія дрожжевыхъ грибковъ, которые могли-бы произвести нежелательное броженіе и, слѣдов., его окисленіе, а также для дезинфекціи. —

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, полагаемъ, 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 болѣе подробно дадимъ лишь схематическое ея описаніе, коснувшись болѣе подробно лишь химической стороны ея фабрикаціи.

Способы практическаго полученія сѣрной кислоты сводятся къ окисленію SO_2 и къ образованію ангидрида сѣрной кислоты SO_3, который съ водой даетъ сѣрную кислоту. На воздухѣ это окисленіе идетъ очень медленно; гораздо-же быстрѣе оно совершается подъ вліяніемъ веществъ, легко отдающихъ свой кислородъ, напр., подъ вліяніемъ азотной кислоты HNO_3. Хотя азотная кислота и имѣетъ въ

продажу гораздо большую цѣнность, чѣмъ получаемая при посредствѣ ея кислота сѣрная, въ силу чего, повидимому, она и не представляетъ особенно удобнаго окислителя сѣрнистаго ангидрида, какъ удорожывающая стоимость сѣрной кислоты, но на самомъ дѣлѣ - она является въ данномъ случаѣ окислителемъ незамѣнимымъ. Это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что азотная кислота, отдавая свой кислородъ сѣрнистому ангидриду, сама разлагается, образуя окись азота - вещества, обладающія свойствами легко давать высшія степени окисленія и обратно. Такъ, имѣя окись азота, легко можно перевести ее при помощи кислорода воздуха и воды въ азотную кислоту, а съ помощью азотной кислоты окислять SO_2. При этомъ окислительномъ дѣйствіи вновь получается окись азота; ее можно перевести вновь въ азотную кислоту и т. д. безъ конца, лишь-бы былъ кислородъ воздуха и вода. Это-то свойство и дѣлаетъ окиси азота незамѣнимыми въ данномъ случаѣ, такъ какъ они не пропадаютъ въ производствѣ, и этимъ-то и объясняется тотъ, повидимому, парадок-

сальный фактъ, что съ помощію небольшаго количества окиси азота въ присутствіи воздуха и воды можно перевести неопредѣленно-большое количество сернистаго газа въ сѣрную кислоту.

Окисленіе SO_2 происходитъ такимъ образомъ. Сернистый газъ приходитъ сначала въ соприкосновеніе съ азотной кислотой; эта послѣдняя представляетъ изъ себя вещество весьма богатое кислородомъ и легко его отдающее. Такъ, она раскисляетъ всѣми металлами, за исключеніемъ золота и платины, переходя при этомъ въ низшій окисель азота - окись азота NO.

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

Раскисленіе-ие ея подъ дѣйствіемъ SO_2 можно выразить такимъ ур-іемъ:

$$2HNO_3 + 2H_2O + 3SO_2 = 3H_2SO_4 + 2NO \ldots\ldots 1$$

Изъ этой реакціи мы заключаемъ о необходимости присутствія при ней воды, которая переводила-бы образующійся сѣрный ангидридъ SO_3 въ сѣрную кислоту. Поэтому на практикѣ кромѣ HNO_3 въ тѣ камеры, въ которыхъ главнымъ происходитъ образованіе H_2SO_4, всегда впускаютъ еще пары воды.

Образующаяся при раскисленіи HNO_3 окись азота NO представляетъ собою безцвѣтный газъ, обладающій способностью мо-

ментально присоединять къ себѣ кислородъ воздуха и превращаться въ высшій окисель - азотноватый ангидридъ - газообразное тѣло краснобураго цвѣта.

$$NO + O = NO_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad II$$

Азотноватый-же ангидридъ NO_2 способенъ уже отдавать одинъ пай своего кислорода сѣрнистому ангидриду, причемъ самъ вновь превращается въ окись азота:

$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO \ldots \quad III$$

Образовавшаяся окись азота вновь окисляется дѣйствіемъ воздуха въ NO_2, который снова окисляетъ SO_2, раскисляясь самъ въ NO и т. д. Далѣе, такимъ образомъ, пойдетъ непрерывная смѣна реакцій II и III, лишь было-бы достаточно воды, воздуха и сѣрнистаго ангидрида. Такимъ образомъ окисленіе сѣрнистаго ангидрида въ H_2SO_4 производится, собственно говоря, на счетъ воды и кислорода воздуха, а окислы азота лишь служатъ передаточнымъ средствомъ. — На практикѣ приготовленіе H_2SO_4 ведутъ слѣд. образомъ. Въ особомъ помѣщеніи приготовляютъ SO_2, сожигая на чугунныхъ плитахъ сѣру или въ печахъ съ колосниками сѣрный или желѣзный колчеданъ FeS_2, который тотчасъ превращается въ окись желѣза Fe_2O_3 и SO_2. Обогащенный SO_2 проводится по трубкамъ

въ рядъ деревянныхъ камеръ, выложенныхъ свинцовыми листами, какъ единственнымъ матеріаломъ, который H_2SO_4 не разъѣдаетъ. Эти камеры располагаютъ другъ подлѣ друга и сообщаютъ трубами такимъ образомъ, чтобы входныя трубы были въ верхнихъ частяхъ камеръ въ одномъ ихъ концѣ, а выходныя - въ нижнемъ противоположномъ концѣ; такое расположеніе трубъ является необходимымъ для того, чтобы лучше перемѣшивались проводимыя въ камеры газы.

Въ 1-ую камеру SO_2 приходитъ въ соприкосновеніе съ водяными парами и съ HNO_3, которая или берется готовою или приготовляется здѣсь-же дѣйствіемъ сѣрной кислоты на азотнокалиевую селитру:

$$H_2SO_4 + 2KaNO_3 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

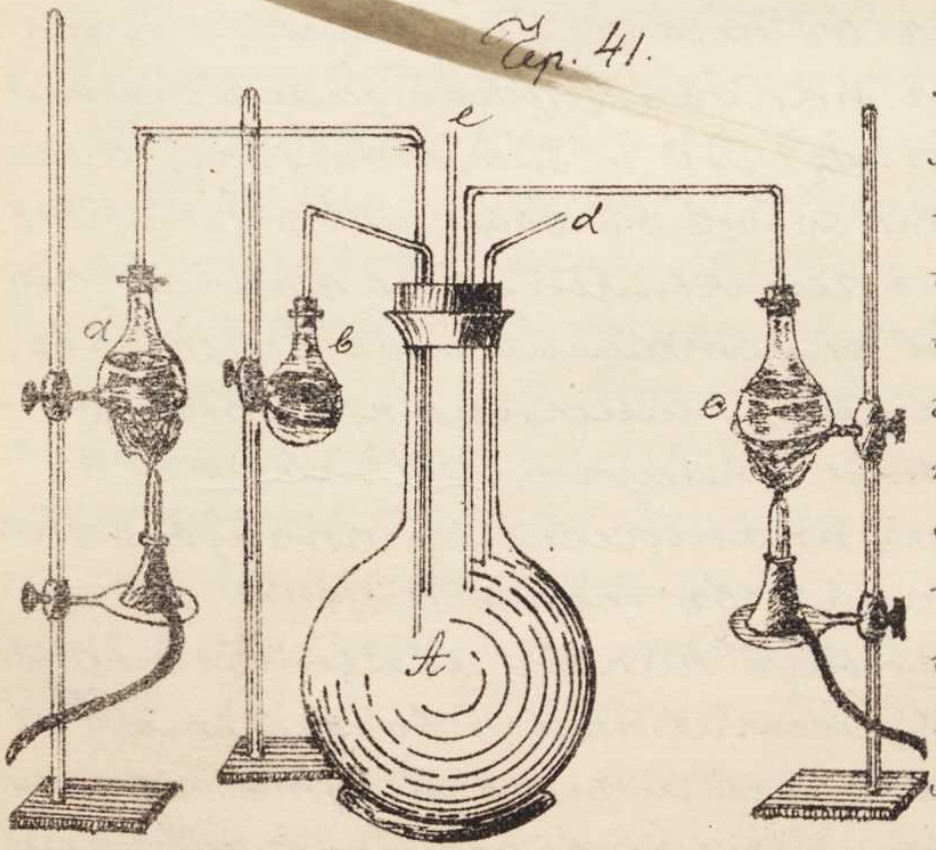
Въ этой камерѣ и происходитъ реакція между SO_2 и HNO_3 (ур. I), причемъ часть SO_2 здѣсь-же окисляется въ H_2SO_4, но большая часть его въ смѣси съ окисью азота и парами HNO_3 переходитъ въ ближайшую свинцовую камеру, куда одновременно вдуваются водяной паръ и воздухъ. Здѣсь происходятъ вышеописанные химическіе процессы, и образующаяся H_2SO_4 въ видѣ дождя падаетъ на дно камеръ. На

практикѣ не выполнимо такое идеальное полученіе H_2SO_4 по этому способу, какъ это вытекаетъ изъ ур-ій, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что при сжиганіи сѣрнаго колчедана вмѣстѣ съ кислородомъ воздуха приносится и азотъ, который вмѣстѣ съ продуктами сжиганія уносится затѣмъ въ камеры и постепенно разбавляетъ воздухъ камеръ до такой степени, что этотъ послѣдній не можетъ уже достаточно скоро окислять окись азота. И эта послѣдняя терялась-бы совершенно непроизводительно, если-бы не найдено было средства улавливать ее и вновь вводить въ круговоротъ процессовъ - окисленія и возстановленія. Для того, чтобы эта окись азота не терялась, увлекаемая тягой, устанавливающейся въ камерахъ во 1-хъ, отъ того, что въ нихъ вводятся нагрѣтые газы и пары, во 2-хъ, отъ того, что температура возвышается отъ реакцій, происходящихъ внутри камеръ и въ 3-хъ, вслѣдствіе вытяжной трубы, устанавливаемой вблизи этихъ послѣднихъ, газы изъ послѣдней камеры поступаютъ въ такъ называемую „башню Гей-Люссака", наполненную кусками кокса. Въ башню эту льется сверху дон-

фемъ струя крѣпкой сѣрной кислоты, обладающей свойствомъ поглощать окислы азота. Сѣрная кислота распространяется по кускамъ кокса и поглощаетъ при этой большой поверхности много окисловъ азота, поднимающихся снизу. Эта сѣрная кислота, насыщенная окисью азота, поступаетъ въ 1-ую камеру, гдѣ и служитъ для разложенія селитры. Здѣсь окись азота выдѣляется и вновь вступаетъ въ круговоротъ производства.

Камерный процессъ добыванія H_2SO_4 весьма наглядно представляется въ слѣдующемъ лабораторномъ опытѣ (Сер. 41)

Сер. 41.



Большой свинцовый баллонъ A изображаетъ собою свинцовую камеру; въ его горло помощію пробки пропущено 5 стекл. трубочекъ, служащихъ для впуска газовъ. Въ колбочкѣ a добываютъ SO_2 нагрѣваніемъ H_2SO_4 съ мѣдными

стружками. Колбочка в служит для получения окиси азота NO действием нескольких разбавленной HNO_3 на медные стружки. Колбочка с доставляет водяные пары; трубка d - кислород из газометра и трубка e служит для уравновешения давления, для выхода избытка газов. — Впускаем сначала в баллон окись азота NO, которая, будучи безцветна сама по себе, войдя в баллон и соединяясь с кислородом воздуха, образует красно-бурые пары азотноватого ангидрида NO_2. Когда баллон достаточно наполнится парами NO_2, на что укажет нам густота окраски, впустим в него SO_2, не впуская пока еще водяных паров. Тогда замечается след. явления: SO_2, NO и влага воздуха вступают между собою в взаимодействие, результатом чего является не серная кислота, а белое кристаллическое вещество, так называемые „камерные кристаллы". Кристаллы эти отлагаются также в камерах при техническом производстве серной кислоты в тот случай, когда приток водяных паров является недостаточным. Обстоятельство-же это всегда может иметь место и вот почему: так как чем больше впустить водяного пара, тем H_2SO_4 получается больше, назы-

ценной, что представляется невыгодным, то отсюда понятно стремление не пускать избытка воды, а также и возможность въ этомъ случаѣ пустить его аммиака мало.

Но если впустить въ баллонъ водяные пары, то съ одной стороны избыткомъ воды эти камерные кристаллы разлагаются на H_2SO_4 и окислы азота, а съ другой - тотчасъ же начинается извѣстная намъ реакція:

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

Вслѣдствіе разрушенія NO_2 и образованія NO, содержимое баллона обезцвѣчивается, но если черезъ трубку d впустимъ въ баллонъ кислородъ, то опять появится красно-бурый цвѣтъ, характерный для NO_2. Если впустить затѣмъ въ баллонъ вновь SO_2 и H_2O, то опять произойдетъ реакція съ образованіемъ H_2SO_4 и NO и т.д. Такимъ образомъ впуская попеременно то кислородъ, то водяные пары и SO_2, мы будемъ замѣчать то появленіе, то исчезновеніе красно-бурыхъ паровъ, а это будетъ указывать намъ на существованіе послѣдовательныхъ реакцій:

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

- При добываніи сѣрной кислоты въ свинцовыхъ камерахъ получается сѣрная кислота, содержащая значите-

лывым количеством воды и притом нечистая вследствіе того, что въ ней сгущаются и растворяются часть окисловъ азота и часть свинцовыхъ соединеній, также какъ и нѣкоторыя примѣси сжигаемой серы и сѣрнаго колчедана (мышьяковистыя соединенія). Для практическаго употребленія не заботятся почти объ удаленіи большинства подмѣсей, находящихся въ сѣрной кислотѣ, потому что онѣ часто не вредятъ ея примѣненію. Гаще-же всего стремятся удалить по возможности всю-ту воду, которая можетъ быть выдѣлена безъ нарушенія состава H_2SO_4, какъ гидрата, т. е. стремятся получить изъ слабой сѣрной кислоты гидратъ H_2SO_4. Такого выдѣленія воды изъ слабой H_2SO_4 достигаютъ испареніемъ ея при нагрѣваніи въ свинцовыхъ чашкахъ, пользуясь здѣсь тѣмъ обстоятельствомъ, что точки кипѣнія воды и сѣрной кислоты значительно разнятся между собою (238° и 100°). Очень слабые кислота, тѣмъ при низшей температурѣ она отдаетъ часть своей воды; но по мѣрѣ выдѣленія воды, температура, при которой она выдѣляется, становится все болѣе и болѣе и все болѣе и болѣе при-

близкаться къ точкѣ кипѣнія сѣрной кислоты. Вмѣстѣ съ тѣмъ такая сѣрная кислота начинаетъ уже дѣйствовать на свинецъ, а потому въ свинцовыхъ сосудахъ нельзя довести концентрацію сѣрной кислоты до конца. Поэтому въ свинцовыхъ камерахъ концентрацію доводятъ лишь до 60° (B), и такая кислота подъ названіемъ „камерной" идетъ иногда прямо въ продажу. Большею-же частью эту кислоту подвергаютъ дальнѣйшей концентраціи, но уже въ стеклянныхъ или платиновыхъ сосудахъ. Но все-таки нагрѣваніемъ нельзя довести сѣрную кислоту до того, чтобы она не содержала совершенно воды: подъ конецъ они начинаютъ перегоняться цѣликомъ, и тогда получается растворъ, содержащій 98½ % H_2SO_4, т.е. здѣсь мы опять встрѣчаемся съ тѣмъ фактомъ, что и при изученіи кислотъ галлоидныхъ. Кислота такой концентраціи извѣстна въ продажѣ подъ именемъ „англійской сѣрной кислоты" или „купороснаго масла". Она имѣетъ уд. вѣсъ 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, главнымъ образомъ: свинца Pb, въ видѣ $PbSO_4$ и мышьяка, въ видѣ мышьяковистой кислоты. Въ тѣхъ случаяхъ, когда желательно избавиться отъ этихъ примѣсей, этого легко достигнуть перегонкой сѣрной кислоты въ ретортахъ, при чемъ сѣрнокислый свинецъ $PbSO_4$, какъ вещество не летучее, остается въ ретортѣ, летучая-же мышьяковистая кислота переходитъ въ пріемникъ вмѣстѣ съ сѣрной кислотой.

Чтобы освободиться отъ нея, разбавляютъ очень сильно сѣрную кислоту водой (не менѣе 5-6 об. H_2O) и затѣмъ пропускаютъ черезъ нее сѣроводородъ H_2S, который переводитъ мышьякъ въ нерастворимое его соединеніе — сѣрнистый мышьякъ — As_2S_3. Осадокъ As_2S_3 отфильтровываютъ и такимъ образомъ получаютъ чистую сѣрную кислоту, содержащую лишь воду. Перегоняя такую кислоту, получаютъ уже чистую сѣрную кислоту, содержащую только 1,5% воды.

Свойства. Чистая доведенная до концентраціи 98% сѣрная кислота есть безцвѣтная маслянистая жидкость. Такая кислота, охлажденная до (-35°), образуетъ бѣлые кристаллы, представляющіе собою чистый „нормальный" гидратъ H_2SO_4, который плавится при (+10°). Если слить жидкость и расплавить эти кристаллы, то получается нормальная сѣрная кислота, мало по виду отличающаяся отъ водной сѣрной кислоты; она имѣетъ уд. вѣсъ 1,85 и кипитъ при 338°. При об. t° она не дымитъ, т.е. не выдѣляетъ видимыхъ паровъ SO_3, но при 40° уже отдѣляется изъ нея замѣтный дымъ, т.е. начинается разложеніе на сѣрный ангидридъ SO_3, который улетучивается, и на H_2O, которая поглощается остальною массою H_2SO_4, почему даже въ совершенно сухомъ воздухѣ гидратъ H_2SO_4 становится все слабѣе, пока не получится съ содержаніемъ 1½ % воды. Вторичный, нагрѣтый выше точки кипѣнія (330°-440°), подвергается такому-же разложенію, такъ что получаемые пары состоятъ уже не изъ частицъ H_2SO_4, а изъ смѣси частицъ SO_3 и H_2O, которыя при охлажденіи снова соединяются, образуя H_2SO_4. На это указываютъ наблюденія надъ плотностью паровъ сѣрной кислоты: плотность эта оказывается равною 24,5, тогда какъ

по формуле Жерара она должна была-бы быть = $\frac{98}{2}$ = 49.
Изъ свойствъ сѣрной кислоты самое замѣчательное — это ея сильное сродство къ водѣ, находящее себѣ объясненіе въ томъ, что съ H_2O она даетъ опредѣленные гидраты. (H_2SO_4 $2H_2O$; H_2SO_4 $6H_2O$). Соединеніе H_2SO_4 съ первыми порціями воды совершается всегда съ большой энергіей, что ведетъ къ значительному повышенію температуры. Этимъ объясняется то практическое правило, что при смѣшеніи воды съ сѣрной кислотой не слѣдуетъ приливать воду къ сѣрной кислотѣ, а наоборотъ. Въ первомъ случаѣ, т.е. если приливать къ крѣпкой сѣрной кислотѣ воду, то эта послѣдняя можетъ нагрѣться столь значительно, что закипитъ, и образующіяся быстро пары воды могутъ выбросить часть жидкости. Во второмъ случаѣ, этого не происходитъ потому, что всю массу воды, содержащуюся въ сосудѣ, трудно превратить въ паръ такимъ небольшимъ количествомъ тепла, которое развиваетъ струя вливаемой сѣрной кислоты, а тѣмъ менѣе это возможно для H_2SO_4, температура кипѣнія которой = 338°.
Можно показать на опытѣ то значительное выдѣленіе тепла, которое выдѣляется при соединеніи воды съ H_2SO_4.
Наливаемъ въ пробирку немного спирту и помѣщаемъ ее въ стаканъ съ водою. Если будемъ затѣмъ приливать въ этотъ стаканъ концентрированную H_2SO_4, то произойдетъ столь значительное выдѣленіе тепла, что спиртъ въ пробиркѣ закипитъ; это укажетъ намъ на то, что температура поднялась до 78,5° — точки кипѣнія безводнаго спирта.
Сродство сѣрной кислоты къ водѣ проявляется въ способности ея притягивать влагу воздуха. Поэтому крѣпкая H_2SO_4 на воздухѣ прибываетъ въ вѣсѣ и прибываетъ настолько значи-

тельно, что, напримѣръ, по наблюденію Гей-Люссака, 1 вѣсовая часть H_2SO_4 поглощаетъ 15 в. ч. воды, или, слѣдовательно, 1 об. H_2SO_4 поглощаетъ до 30 об. воды. (Замѣтимъ здѣсь, что при смѣшеніи H_2SO_4 съ водою всегда наблюдается еще и сжатіе объема.) По той же причинѣ сѣрную кислоту, какъ мы уже встрѣчались съ этимъ ранѣе, употребляютъ, какъ обезвоживающее средство, напримѣръ, для высушиванія 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, которую 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; напримѣръ, формула клѣтчатки такова: $C_6H_{10}O_5$. Сѣрная кислота отнимаетъ отъ клѣтчатки O и H въ видѣ воды, такъ что остается одинъ уголь. Отчего и говорятъ, что сѣрная кислота „обугливаетъ" органическія вещества.—Второе наиболѣе вѣское свойство сѣрной кислоты — 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, напримѣръ, Zn, Fe; другіе, напримѣръ, Cu, отнимая отъ нея сначала O, образуютъ соль, воду и сѣрнистый газъ.

Основность кислотъ.

Изучая химическій характеръ сѣрной кислоты и разсматривая ея соли, мы можемъ сдѣлать нѣкоторыя обобщенія, касающіяся вообще способности кислотъ давать тѣ или дру-

гія соли. Какъ мы уже говорили раньше, соль представляетъ собою кислоту, въ которой водородъ замѣщенъ металломъ, и самымъ обычнымъ способомъ образованія солей является дѣйствіе на гидратъ окиси металла гидрата 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 водорода 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 водорода, напримѣръ, кислоту сѣрную H_2SO_4, то, какъ оказывается, при дѣйствіи на нее гидратовъ окисей одноэквивалентныхъ металловъ можетъ происходить замѣщеніе двоякаго рода: или весь водородъ кислоты замѣщается металломъ, или же только одинъ его пай; результатомъ этого и являются 2 рода солей, образуемыхъ сѣрной кислотой съ одноэквивалентными металлами; напримѣръ, Na_2SO_4 и $NaHSO_4$. Соли эти обозначаются различными названіями: первыя, т.е. тѣ, въ которыхъ весь H замѣщенъ металломъ, называются „средними"; вторыя, въ которыхъ замѣщена лишь часть H, называются „кислыми". Какъ то, такъ и другое названіе является вполнѣ раціональнымъ: средніе соли не даютъ на лакмусъ ни реакціи кислоты, ни реакціи основанія; здѣсь произошло, очевидно, полное осредоточеніе вещества; кислыя соли, напротивъ, обладаютъ явнымъ кислотнымъ характеромъ и реагируютъ, какъ кислоты, давая средніе соли черезъ

замѣщеніе ихъ водорода металлами. Такъ мы видѣли уже при описаніи полученія хлороводорода, что кислая соль $Na\overset{I}{H}SO_4$, при болѣе сильномъ нагрѣваніи смѣси сѣрной кислоты съ поваренной солью, реагируетъ въ свою очередь на $NaCl$:

$$Na\overset{I}{H}SO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + \overset{I}{H}Cl.$$

Такъ же реагируютъ кислыя соли и съ основаніями:

$$Na\overset{I}{H}SO_4 + K\overset{I}{H}O = Na\overset{I}{K}SO_4 + H_2O. —$$

Обращаясь къ тому случаю, когда на содержащую 1 пай H кислоту, 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, напримѣръ, Ca, представляющій собою двухъ-атомный элементъ, долженъ замѣстить непремѣнно 2 пая водорода; 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: $Ca\overset{II}{-}NO_3$.

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 двухъ-атомнаго кальція на сѣрную кислоту будетъ тотъ, что Ca замѣститъ сразу 2 пая H кислоты, образуя среднюю соль $CaSO_4$. Но иногда происходитъ и другое образованіе соли, образованіе точно такое-же, какое мы видѣли при дѣйствіи двухэквивалентнаго металла на кислоту, содержащую 1 пай H. Такъ, двухэквивалентный металлъ Pb при дѣйствіи на сѣрную кислоту можетъ образовать соль такого состава: $Pb\overset{II}{-}H\overset{II}{S}O_4$.

Существуют кислоты, содержащие более 2 атомов водорода, например, фосфорная кислота H_3PO_4. Такая кислота может давать 3 рода солей: среднюю и 2 кислоты: Na_3PO_4, Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4.

Это свойство кислот давать несколько родов солей, называется их „основностью". В зависимости от этого свойства кислоты подразделяются на односновные, двухосновные и т.д., причем степень основности кислоты определяется числом атомов водорода, способных замещаться металлом. Так, серная кислота – двухосновная, фосфорная – трехосновная и т.п. Казалось-бы, что и не стоить более распространяться об этом, что по количеству содержащегося водорода в кислоте можно прямо определить основность этой последней. Но, как оказывается, вопрос об основности той или другой кислоты не представляется столь простым; он усложняется тем обстоятельством, что существуют кислоты, содержащия несколько пая водорода, и не все эти пая H могут замещаться металлом; Например, в фосфористой кислоте H_3PO_3 только 2 пая H способны замещаться металлом; крайние 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, не смотря на 3 пая H, содержащіеся в ней, всего лишь – двухосновная. Таких кислот вообще известно довольно много; например, можно указать на одноосновную кислоту фосфорноватистую H_3PO_2. Но особенно много таких кислот между органическими кислотами; например, в уксусной кислоте $C_2H_4O_2$ из 4-х паев H, только один способен замещаться металлом.

Таким образом мы видим, что количество содержащагося

водорода въ кислотѣ еще не обусловливаетъ собою основности этой послѣдней. Съ другой стороны, если H, находясь въ одной и той-же частицѣ, обладаетъ различными свойствами, то мы должны заключить, что это зависитъ не отъ свойствъ водорода, а отъ его лишь положенія въ частицѣ. Положеніе это выяснено и опредѣлено, а именно: „тотъ H въ кислотахъ, который способенъ замѣщаться металломъ, не соединенъ прямо съ тѣмъ металлоидомъ, который содержится въ кислотѣ, напримѣръ съ S, съ P, а черезъ посредство кислорода. Водородъ находится здѣсь въ соединеніи съ кислородомъ въ видѣ одноатомной группы (OH), называемой „воднымъ остаткомъ" или „гидроксиломъ", въ видѣ этого гидроксила H и присоединяется къ тому металлоиду, который содержится.

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, напримѣръ, строеніе хлорноватистой кислоты, исходя изъ правила объ атомности элементовъ, какъ мы уже видѣли, можетъ быть только такое: Cl - O - H, т.е. что въ ней H не связанъ прямо съ Cl, а черезъ посредство кислорода. Тоже самое замѣтимъ мы и при разсмотрѣніи другихъ кислотъ несложнаго состава.

Вообще будемъ считать вполнѣ обоснованнымъ въ наукѣ, что „только тѣ водороды кислородныхъ кислотъ могутъ замѣщаться металломъ, которые находятся въ нихъ въ видѣ водныхъ остатковъ." Отсюда становится понятнымъ, почему, напримѣръ, фосфористая кислота H_3PO_3 - двухосновна. Фосфоръ - пятиатоменъ, и изъ этихъ 5 единицъ сродства два насыщены сполна кислородомъ, 2 — воднымъ остаткомъ, который есть

одноатомная группа, ибо въ ней одна единица кислороднаго сродства, а пятая единица сродства P насыщена прямо H, который и не способенъ, слѣдовательно, выдѣляться на металлы: $O=P=\overset{OH}{\underset{H}{}}$.

Отсюда понятно также, что количество водныхъ остатковъ въ частицѣ кислоты обусловливаетъ собою степень ея основности. Напримѣръ, сѣрная кислота двухъосновна, такъ какъ содержитъ два водныхъ остатка: $S\overset{O-OH}{\underset{O-OH}{}}=SO_2(OH)_2$.

По аналогіи реакцій между кислотами и основаніями, по крайней мѣрѣ по аналогіи реакцій образованія солей тѣми и другими, принимается, что и въ основаніяхъ, такъ же какъ и въ кислотахъ, водородъ, способный обмѣниваться на металлы, находится въ нихъ въ видѣ гидроксильной группы. Такъ, разсматривая основанія неизвѣстнаго состава: KOH, $NaOH$, мы тоже на основаніи атомности элементовъ должны признать, что строеніе ихъ слѣдующее: $Na-O-H$ и $K-O-H$. По аналогіи принимаемъ, что и въ тѣхъ основаніяхъ, гдѣ этого прямо не видно, существуетъ такое-же распредѣленіе. Напримѣръ, гидратъ окиси кальція CaH_2O_2 долженъ имѣть слѣдующее строеніе: $Ca\overset{O-H}{\underset{O-H}{}}$, почему обыкновенно и пишутъ его химическую формулу такимъ образомъ: $Ca(OH)_2$.

Такимъ образомъ гидроксилы существуютъ какъ въ кислотахъ, такъ и въ основаніяхъ. Группа атомовъ въ частицѣ кислоты, остающаяся въ ней за вычетомъ гидроксила, называется „радикаломъ" кислоты. Такъ радикалъ сѣрной кислоты $SO_2(HO)_2$, называемый также „сульфуриломъ", будетъ SO_2; радикалъ азотной кислоты $NO_2(OH)$, называемый „нитрозиломъ", будетъ NO_2.

Обратимся теперь опять къ солямъ.

Мы говорили уже, что соль представляет собою кислоту, в которой H замещен металлом; так, имеем: HNO_3 и $NaNO_3$. Выдъявши радикалы и в самой кислоте и в ея соли: $HONO_2$ и $NaONO_2$, мы замечаем, что в первом случае имеется 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 видимого остатка, может выделяться на металлы.

Действительно, взявши, например, сероористую кислоту — $O=S<^{OH}_{OH}$, мы замечаем, что в двух гидроксильных группах содержится кислород, представляющий собою самый сильный металлоид. Но так как с одной стороны металлы к металлоидам имеют очень сильное сродство, а с другой стороны соединенный в гидроксил с O водород представляет собою наименее энергичный металл, то всякий другой металл легко вытесняет его из гидроксильной группы, становясь сам на его место. Наоборот, обмен металлом водорода, соединенного прямо с серой, представляется невозможным в виду того, что сам P есть слабый металлоид.

Такое объяснение дает нам ключ и к объяснению другого факта, а именно, что кислоты, не содержащие кислорода, например HCl, тем не менее способны давать прямо с металлами соли.

Причина этого лежит в том обстоятельстве, что, например, Cl представляет собою такой же почти сильный металлоид, как и кислород, и всякий металл с одной стороны в силу большого сродства к этому энергичному металлоиду, а с другой стороны в 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 называемыхъ „основныхъ".

Если возьмемъ азотную кислоту: NO_2OH и ѣдкій натръ $NaOH$, то, разсматривая натровую соль азотной кислоты: $NaONO_2$, мы замѣчаемъ, что ее можно разсматривать, какъ кислоту, въ которой H замѣщенъ металломъ, или какъ основаніе, въ которомъ H замѣщенъ радикаломъ кислоты: NO_2.

Если смотрѣть на соль, какъ на основаніе, въ которомъ H замѣщенъ радикаломъ кислоты, то можно представить себѣ такой случай, что, напримѣръ, въ гидратѣ окиси двухэквивалентнаго металла, напримѣръ, мѣди $Cu(OH)_2$ или $Cu\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ могутъ замѣститься 2 пая H радикаломъ или только одинъ. Соль, получающаяся во второмъ изъ этихъ случаевъ, т. е. $Cu\begin{matrix}-OH\\-O(NO_2)\end{matrix}$ будетъ совершенно аналогична кислымъ солямъ, но только исходя изъ основанія. Соли такого типа называются „основными", и названіе „основныя" является совершенно правильнымъ въ виду того, что соли эти сохранили еще основныя свойства. Такъ, напримѣръ, $Cu\begin{matrix}-OH\\-O(NO_2)\end{matrix}$ можетъ еще соединяться съ кислотами, и при усиленномъ дѣйствіи на него азотной кислоты получается уже соль средняя: $Cu\begin{matrix}-O(NO_2)\\-O(NO_2)\end{matrix}$.

Сѣрный ангидридъ.

Сѣрный ангидридъ получается прямымъ соединеніемъ сѣрнистаго ангидрида SO_2 съ кислородомъ подъ вліяніемъ губчатой платины. Для этого смѣсь хорошо высушенныхъ кислорода и сѣрнистаго ангидрида SO_2 пропускаютъ черезъ трубку, въ которой помѣщается фарфоровая

лодочка, наполненная порошкомъ платиновой черни. При низкихъ температурахъ соединенія не происходятъ, но при слабомъ нагрѣваніи тотчасъ-же замѣчается образованіе бѣлаго дыма, который есть не что иное, какъ пары сѣрнаго ангидрида SO_3, соединяющіеся съ влагой воздуха и превращающіеся тогда въ нелетучую сѣрную кислоту. Такимъ способомъ SO_3 и готовится теперь въ большихъ размѣрахъ въ техникѣ, гдѣ онъ находитъ себѣ примѣненіе при приготовленіи красокъ ализарина; только дорого стоющую платиновую чернь на заводахъ замѣняютъ обыкновенно асбестомъ или пемзой, смоченными растворомъ солей платины и прокаленными.

SO_3 можно получить также изъ такъ называемой „нордгаузенской или дымящейся сѣрной кислоты", H_2SO_4, которую можно разсматривать, какъ растворъ SO_3 въ сѣрной кислотѣ. При осторожномъ нагрѣваніи этой кислоты, сѣрный ангидридъ изъ нея выдѣляется и собирается въ охлаждаемомъ пріемникѣ въ видѣ легкоплавной кристаллической массы.

Свойства SO_3 представляетъ собою при температурахъ низкихъ - твердое бѣлое, кристаллическое 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, онъ настолько усадно соединяется съ нею, что слышится сильное шипѣніе, какъ бы отъ погруженія въ воду раскаленнаго уголька. Въ этомъ отношеніи SO_3 очень сходенъ съ фосфорнымъ ангидридомъ P_2O_5.

Пиросѣрная кислота.

$H_2S_2O_7$.

Пиросѣрная кислота $H_2S_2O_7$ можетъ быть получена перегонкой желѣзнаго купороса, представляющаго собою сѣрнокислую соль $FeSO_4$. Эта соль содержитъ 7 частей кристаллизаціонной воды ($FeSO_4, 7H_2O$) и накаливаніи легко отдастъ 6 частицъ, но послѣднюю частицу отдастъ лишь при сильномъ накаливаніи, при температурѣ близкой къ температурѣ разложенія самого купороса.

Разложеніе-же купороса совершается такимъ образомъ, что получается Fe_2O_3 – окисъ желѣза – бурый порошокъ, находящій себѣ примѣненіе, какъ хорошая краска (мумія) и какъ матеріалъ для полировки, и представляющій собою въ силу этого цѣнный продуктъ, газовый сѣрный и сѣрнистый ангидридъ.

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Такъ какъ одновременно съ разложеніемъ $FeSO_4$ и послѣдовательно съ выдѣленіемъ SO_3 происходитъ выдѣленіе и 7 частицъ кристаллизаціонной воды, то въ результатѣ получается гидратъ H_2SO_4 и въ немъ растворенный сѣрный ангидридъ.

$$2SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7.$$

Такимъ образомъ долгое время приготовляли пиросѣрную кислоту. Производство это было нѣкогда развито около Нордгаузена, почему получающаяся изъ желѣзнаго купороса сѣрная кислота и носитъ названіе „Нордгаузенской" кислоты или „настоящаго купороснаго масла". Называется она также и „дымящейся сѣрной кислотой", такъ какъ на воздухѣ дымитъ, выдѣляя SO_3.

$H_2S_2O_7$ - представляетъ собою густую маслообразную жидкость уд. в. 1,9, большею частью окрашенную въ бурый цвѣтъ обугленными частичками 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 не простымъ растворомъ SO_3 въ H_2SO_4, а гидратомъ. Доводы эти слѣдующіе: во 1-хъ) если охлаждать ее до 5°, то она застываетъ, образуя кристаллы опредѣленнаго состава, соотвѣтствующіе формулѣ $H_2S_2O_7$; во 2-хъ) если самъ гидратъ въ данномъ случаѣ и представляется крайне непрочнымъ, то съ такимъ обстоятельствомъ мы встрѣчались уже и ранѣе, и намъ остается лишь посмотрѣть, нѣтъ ли прочныхъ солей для нашей кислоты. Оказывается, что такія соли есть, и о прочности одной изъ нихъ $Na_2S_2O_7$ – свидѣтельствуетъ тотъ фактъ, что она получается при накаливаніи кислыхъ солей сѣрной кислоты, напримѣръ, $NaHSO_4$.

$$2NaHSO_4 - H_2O = Na_2S_2O_7.$$

Производныя сѣрной и сѣрнистой кислотъ.

„Производными" даннаго вещества, наз. тѣла, происходящія отъ даннаго вещества съ сохраненіемъ общаго плана строенія. Такъ, если мы, не измѣняя вида частичной формулы химическихъ соединеній, будемъ замѣщать въ ней одинъ элементъ или цѣлую группу другими элементами или группами, то и получатся тѣла, называемыя „производными химическаго соединенія". Съ этой точки зрѣнія

соли суть производныя кислоты, такъ какъ получаются черезъ замѣщеніе въ кислотѣ водорода металлами. Разсмотримъ производныя сѣрнистой и сѣрной кислотъ, изъ коихъ наиболѣе интересныя - ихъ галлоидо-производныя.

Если въ H_2SO_3 или $SO\overset{OH}{\underset{OH}{}}$ замѣстимъ оба водныхъ остатка хлоромъ, то получимъ галлоидо-производную сѣрнистой кислоты - $SOCl_2$, называемую „хлористымъ тіонилемъ". Хлористый тіонилъ можетъ быть полученъ при дѣйствіи сухого сѣрнистаго газа на пятихлористый фосфоръ PCl_5

$$PCl_5 + SO_2 = PCl_3O + SOCl_2,$$

и представляетъ собою безцвѣтную жидкость, удушливаго ѣдкаго запаха, кипящую при 78°.

Замѣщая въ H_2SO_4 или $SO_2\overset{OH}{\underset{OH}{}}$ оба водныхъ остатка хлоромъ, мы получимъ галлоидо-производную сѣрной кислоты SO_2Cl_2, наз. „хлористымъ сульфурилемъ". Онъ можетъ быть полученъ, какъ при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на сѣрную кислоту:

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = 2PCl_3O + SO_2Cl_2 + 2HCl,$$

такъ и при дѣйствіи прямыхъ солнечныхъ лучей на смѣсь равныхъ объемовъ Cl и сѣрнистаго газа SO_2

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

„Хлористый сульфурилъ" представляетъ собою, какъ и $SOCl_2$ безцвѣтную жидкость, съ ѣдкимъ запахомъ, кипящую при 77° и дымящуюся на воздухѣ. — Хлористые тіонилъ и сульфурилъ представляютъ собою примѣръ тѣлъ, получаемыхъ замѣщеніемъ водныхъ остатковъ кислотъ хлоромъ. Тѣла эти носятъ общее названіе „хлорангидридовъ" тѣхъ кислотъ, изъ которыхъ они происходятъ и играютъ въ

химіи довольно видную роль. Самая замѣчательная ихъ реакція - эта реакція съ водой, которой они разлагаются такимъ образомъ, что даютъ опять свободную кислоту, изъ которой произошли сами и кислоту хлористоводородную. Такъ:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2HCl$$

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2HCl.$$

Для H_2SO_4 извѣстенъ еще другой хлорангидридъ, происходящій изъ нея въ томъ случаѣ, если въ ней замѣстимъ лишь 1 гидроксилъ хлоромъ: $SO_2\begin{matrix}-OH\\-Cl\end{matrix}$; онъ носитъ назв. „хлоргидратъ сульфурила".

Водные остатки кислотъ можно замѣщать не только элементами, но и цѣлой группой элементовъ. Такъ, напримѣръ, если въ $H_2SO_4 = SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ замѣстимъ одинъ водный остатокъ радикаломъ азотной кислоты NO_2, то получится тѣло состава $SO_2\begin{matrix}-OH\\-NO_2\end{matrix}$, представляющее собою извѣстные намъ камерные кристаллы. Образованіе этихъ кристалловъ можно объяснить слѣдующимъ образомъ. Въ томъ случаѣ, когда воды достаточно, образованіе камерной кислоты идетъ по слѣдующему уравненію:

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

Но въ томъ случаѣ, когда воды недостаточно, т.е. когда именно камерные кристаллы и образуются, то воды этой не хватаетъ для образованія двухъ водныхъ остатковъ въ сѣрной кислотѣ, почему для образованія одного гидроксила берется О одной частицы NO_2, которая при этомъ переходитъ въ NO, а другая недостающая гидроксильная группа замѣняется NO_2, находящейся въ избыткѣ, т.е. реакцію образованія камерныхъ кристалловъ слѣдуетъ написать такъ:

$$2SO_2 + H_2O + 3NO_2 = 2SO_2\begin{matrix}-OH\\-NO_2\end{matrix} + NO.$$

Гидросѣрнистая кислота.

H_2SO_2.

Гидросѣрнистая кислота получается въ видѣ соли при дѣйствіи цинка на водный растворъ сѣрнистаго ангидрида. Процессъ образованія при этомъ слагается изъ нѣсколькихъ реакцій. Сначала сѣрнистая кислота реагируетъ съ цинкомъ, давая цинковую соль сѣрнистой кислоты и выдѣляя H:

$$H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + 2H.$$

Водородъ, находясь въ состояніи выдѣленія, реагируетъ съ сѣрнистой кислотой раскисляя ее:

$$H_2SO_3 + 2H = H_2SO_2 + H_2O.$$

Образующаяся гидросѣрнистая кислота въ свою очередь тотчасъ-же дѣйствуетъ Zn:

$$H_2SO_2 + Zn = ZnSO_2 + H_2.$$

Такимъ образомъ въ результатѣ мы получаемъ смѣсь цинковыхъ солей сѣрнистой и гидросѣрнистой кислотъ.

Изъ цинковой-же соли гидросѣрнистой кислоты легко уже получить и свободную гидросѣрнистую кислоту, вытѣсняя ее щавелевой кислотой (минеральными кислотами дѣйствовать нельзя, такъ какъ онѣ ее разрушаютъ).

Гидросѣрнистая кислота представляетъ собою желтоватую жидкость съ сильнымъ запахомъ SO_2 не односновна, хотя и содержитъ $2H$. Она, какъ и средніе соли, обладаетъ большимъ стремленіемъ

окислиться сначала въ H_2SO_3, а затѣмъ и въ H_2SO_4, такъ что, понятно, что она представляетъ собою очень сильный окислитель. Это свойство ея утилизируется для опредѣленія количества свободнаго O, находящагося въ водѣ. Мы уже знаемъ что при окисленіи происходитъ обезцвѣчиваніе, сжиганіе пигмента; точно такъ же дѣйствуетъ и H_2SO_3 на нѣкоторыя органическія краски, напримѣръ, индиго, и на этомъ-то обезцвѣчиваніи собственно и основано опредѣленіе количества свободнаго кислорода, содержащагося въ водѣ. Если прилить къ водѣ нѣкоторое количество этого указателя индиго и затѣмъ приливать осторожно H_2SO_3 (если-же смѣсь тѣхъ цинковыхъ солей сѣрнистой и гидросѣрнистой кислотъ, которая образуется при вышеприведенныхъ реакціяхъ), – то сначала обезцвѣчиванія не наблюдается, такъ какъ приливаемая H_2SO_3 будетъ окисляться насчетъ свободнаго кислорода, растворенаго въ водѣ, и такъ будетъ до тѣхъ поръ, пока весь растворенный O не будетъ израсходованъ. Слѣдующая затѣмъ уже прилитая капля H_2SO_3 моментально обезцвѣтитъ растворъ. Зная количество потраченной H_2SO_3, легко уже вычислить по реакціи окисленія: $H_2SO_3 + O = H_2SO_4$ и количество O, потраченнаго на это окисленіе.

Сѣрноватистая кислота $H_2S_2O_3$

Сѣрноватистая кислота, такъ же какъ и

сернистая, не существует въ видѣ гидрата, но соли ея являются очень прочными, и изъ этихъ солей наиболѣе замѣчательна сѣрноватисто-натровая соль $Na_2S_2O_3$; какъ имѣющая техническое примѣненіе. Соль эта готовится кипяченіемъ раствора натровой соли сѣрнистой кислоты Na_2SO_3 съ сѣрой.

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Соль эта употребляется во многихъ случаяхъ въ практикѣ; напримѣръ, въ фотографіи для растворенія хлористаго и іодистаго серебра, т.е. для удаленія ихъ изъ бумаги, подвергшейся уже дѣйствію солнечнаго свѣта.

Фотографія основана на разложеніи галлоидныхъ соединеній серебра подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, причемъ соединенія эти, разлагаясь и выдѣляя металлическое серебро въ мелкораздробленномъ видѣ, чернѣютъ. Поэтому, если фотографическую пластинку, на которую подѣйствовалъ въ извѣстныхъ мѣстахъ свѣтъ, обработать растворомъ сѣрноватистонатровой соли, то она, растворяя, удалитъ неизмѣненное свѣтомъ хлористое серебро, а рисунокъ, произведенный свѣтомъ, останется и получается черными; такимъ образомъ рисунокъ фиксируется, закрѣпляютъ. Сама сѣрноватистая кислота очень непрочна, и потому, выдѣляясь въ свободномъ состояніи при дѣйствіи на растворъ $Na_2S_2O_3$ въ HCl существуетъ лишь моментъ, и затѣмъ тотчасъ-же начинается разложеніе на S и H_2SO_3, что вниз-

Тѣмъ образомъ обнаруживается полутяніемъ раствора отъ выдѣляющейся сѣры:

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Что касается Se и Te, то мы не будемъ останавливаться подробно на ихъ кислородныхъ соединеніяхъ, такъ какъ эти послѣднія ихъ соединенія вполнѣ аналогичны кислотнымъ соединеніямъ S. Такъ, они образуютъ кислоты: H_2SeO_4 — селеновую, H_2SeO_3 – селенистую, H_2TeO_4 – теллуровую, H_2TeO_3 – теллуристую, представляющія собою густыя, очень тяжія жидкости съ сильно выраженнымъ кислотнымъ характеромъ.

Группа азота.

Къ этой группѣ относятся слѣдующіе 5 элементовъ: азотъ ($N=14$), фосфоръ ($P=31$), мышьякъ ($As=75$), сурьма ($Sb=122$) и висмутъ ($Bi=208$). Въ элементахъ этой группы также замѣчается постепенное измѣненіе физическихъ и химическихъ свойствъ въ связи съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ. Такъ, азотъ – газъ, фосфоръ – твердый металлъ, мышьякъ – тѣло твердое съ слабымъ металлическимъ блескомъ, и наконецъ, висмутъ по своему наружному виду совершенный металлъ, обладаетъ даже ковкостью и лишь нѣсколько хрупкій.

И въ химическомъ отношеніи они представляютъ всѣ свойства металла; такъ, они не даютъ ихъ соединеній съ водородомъ, окись же Bi_2O_3 представляетъ основаніе, и только въ очень непостоянномъ

окисл Bi_2O_5 замѣтнымъ кислотнымъ свойствомъ. На этомъ основаніи мы и разсмотримъ висмутъ вмѣстѣ съ металлами.

Элементы группы азота характеризуются тѣмъ, что они трехатомны, т.е. одинъ атомъ каждаго изъ нихъ за исключеніемъ Bi, соединяется съ тремя атомами водорода образуя газообразныя тѣла: NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, хотя въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ эти элементы являются какъ-бы и съ другою атомностью, на что указываютъ, напримѣръ, соединенія N_2O_5, Bi_2O_5, PCl_5.

Азотъ.

Азотъ представляетъ собою очень распространенный элементъ. Всѣмъ, мы знаемъ, что онъ составляетъ 4/5 по объему воздуха, причемъ въ данномъ случаѣ онъ служитъ средствомъ, разжижающимъ кислородъ, который въ чистомъ видѣ дѣйствуетъ крайне энергично – такъ что въ чистомъ кислородѣ животныя не могли-бы существовать. Несмотря на то, что онъ представляетъ собой элементъ весьма индифферентный, тѣмъ не менѣе мы встрѣчаемъ его присутствіе почти во всѣхъ органическихъ тѣлахъ растительнаго и животнаго происхожденія, и это также указываетъ намъ на важное значеніе азота въ природѣ.

Полученіе. Больше всего, конечно, получаютъ N_2 изъ воздуха, что сдѣлать весьма легко, оставляя кислородъ воздуха соединиться съ ка-

нами-либо легко окисляющимися веществами, напримѣръ, P, мѣдью. Если на поверхность воды положить пробку, прикрѣпить на ней свѣчку съ P, а потомъ все закрыть стекляннымъ колпакомъ, то, воздухъ, находящійся подъ колоколомъ, лишится при горѣніи P всего своего кислорода и подъ колоколомъ останется азотъ, отчего воды въ колоколъ и поднимется на нѣкоторую высоту. Тѣмъ-же цѣлью, только гораздо удобнѣе и совершеннѣе, достигаютъ, пропуская воздухъ медленной струей черезъ накаленную фарфоровую трубку, наполненную мѣдными опилками. Мѣдь при этомъ соединяется съ кислородомъ воздуха и даетъ окись мѣди, азотъ-же остается свободнымъ. Существуетъ и еще одинъ способъ полученія чистаго азота путемъ разложенія азотистыхъ соединеній, а именно: азотисто-амміачной соли $(NH_4)NO_2$. (Это соль азотистой кислоты HNO_2 водородъ которой замѣщенъ группой (NH_4) – аммоній, играющій роль металла). При нагрѣваніи эта соль разлагается, причемъ H ея, соединяясь съ O, даетъ воду, а азотъ выдѣляется свободнымъ.

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Азотъ есть безцвѣтный газъ, безъ запаха и вкуса; плотность его по отношенію къ воздуху $= 0,967$, а къ водороду – 14. Онъ есть газъ малорастворимый въ водѣ и

другихъ жидкостяхъ и трудно сгущаемый въ безцвѣтную жидкость, точка кипѣнія которой въ пустотѣ (-214°).

По своему химическому характеру азотъ представляетъ собою тѣло весьма индифферентное, трудно вступающее въ химическія реакціи. Лишь съ очень немногими тѣлами онъ соединяется непосредственно, какови: боръ, титанъ и кремній. Большинство же его соединеній образуются только при особыхъ условіяхъ, - напримѣръ, съ О и Н онъ соединяется при дѣйствіи электрическихъ искръ и тихаго разряда; но и эти соединенія идутъ весьма недостаточно.

Азотъ не поддерживаетъ ни горѣнія, ни дыханія; горящая свѣча въ немъ гаснетъ, животныя задыхаются, но не то ядовитое-ти его, а лишь вслѣдствіе отсутствія кислорода необходимаго для дыханія.

Атмосферный воздухъ.

Множество весьма тщательныхъ изслѣдованій указываетъ на то, что воздухъ - представляетъ значительное постоянство своего состава: взятый на разныхъ широтахъ, на разныхъ высотахъ надъ поверхностью какъ материка, такъ и суши, словомъ, въ разнообразнѣйшихъ мѣстахъ онъ пред-

ставляетъ воздухъ постоянное отношеніе между количествами O и N. Такое постоянство состава могло-бы привести къ заключенію, что воздухъ есть химическое соединеніе кислорода и азота, но это опровергается слѣдующими соображеніями: 1) составъ воздуха не соотвѣтствуетъ эквивалентнымъ числамъ кислорода и азота; во 2-хъ) если смѣшать N и O въ указанной пропорціи, то не наблюдается ни поглощенія, ни выдѣленія тепла, какъ это замѣчается при всякомъ химическомъ соединеніи, а полученная смѣсь обладаетъ всѣми свойствами воздуха; на то-же указываетъ и 3) растворимость воздуха въ водѣ. Если его взбалтывать нѣкоторое время съ водой, такъ чтобы онъ частью растворился въ ней, затѣмъ растворенный воздухъ выдѣлить кипяченіемъ и собрать его, то оказывается, что онъ обладаетъ совсѣмъ другимъ составомъ, чѣмъ атмосферный воздухъ, а именно: при 0° онъ содержитъ 34,82% O и 65,18% N. наконецъ 4) свойства воздуха во всѣхъ отношеніяхъ суть среднія между свойствами составляющихъ его газовъ. Напримѣръ, плотность его = 1; если же сложить плотность азота = 0,972; пропорціональную на объемъ его = 0,21, то получится какъ разъ единица. – Все это заставляетъ насъ признать воздухъ механическою смѣсью N и O.

Что-же касается до наблюдаемой повсюду одинаковости состава воздуха, то это зависитъ отъ диффузіи газовъ, т.е. способности ихъ смѣшиваться, чему способствуютъ также постоянныя воздушныя теченія, происходящія отъ неравномѣрнаго нагрѣванія земной поверхности.

Вѣсовой и объемный составъ воздуха.

Анализъ воздуха или опредѣленіе его состава состоитъ въ превращеніи кислорода, заключающагося въ немъ, въ такое соединеніе, которое не было-бы газообразнымъ и такому легко было-бы удаляемо изъ воздуха. При этомъ измѣряется сначала объемъ всего воздуха, а потомъ объемъ оставшагося азота, и по разности объемовъ или-же по вѣсу образовавшагося кислороднаго соединенія судятъ о количествѣ кислорода. —

Всего точнѣе составъ воздуха можно опредѣлить по слѣдующему способу, основанному на свойствѣ мѣди соединяться съ кислородомъ при нагрѣваніи. Для этого берется большой балонъ, изъ котораго выкачиваютъ совершенно воздухъ, и соединяютъ его съ трубкой, также мѣдной, воздухъ и наполненной мѣдными опилками. Вѣсъ

этой трубки определяется заранее. Трубку эту накаливают, а затем впускают в баллон медленной струей воздух, предварительно очищенный от углекислого газа и паров воды пропуская его через трубки, содержащия куски пемзы, смоченныя серной кислотой, и через прибор, наполненный раствором едкаго кали. Длинный слой раскаленной меди в трубке поглощает весь O проходящаго над ним воздуха, и в баллоне получится чистый азот. — По окончании этой операции взвешивают баллон с азотом и трубку с получившейся окисью меди, затем выкачивают из них газ и снова взвешивают. Тогда разность в весе даст количество азота, прибыль же в весе трубки с медью покажет, сколько на это количество азота приходится кислорода.

Подобныя определения состава воздуха, произведенныя Дюма и Бусенго, показали, что в 100 весовых частях воздуха заключается 77 весовых частей N и 23 весовых части O. Зная плотности азота (14) и кислорода (16), можно по весовому составу воздуха — 79 объема N и 21 об. O; или, округляя цыфры еще более, можем сказать, что на 80 об. N приходится 20 об. O или на 4 об. N — 1 об. O. —

Но кислородъ и азотъ представляютъ собою лишь главныя составныя части воздуха; кромѣ нихъ въ воздухѣ содержатся и другія постоянныя примѣси: 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 – около 3 частей на 10,000 частей воздуха по объему, въ городахъ – гораздо болѣе и наконецъ, въ узкихъ помѣщеніяхъ, гдѣ много ея образуется при горѣніи, дыханіи и другихъ подобныхъ процессахъ – содержаніе ея доходитъ до 0,5% и даже до 1%.

Содержаніе въ воздухѣ водянаго пара зависитъ отъ температуры и другихъ условій. Среднее содержаніе влажности воздуха колеблется отъ 50 до 80% противъ того количества, которое слѣдуетъ для насыщенія воздуха, принимая это количество за 100.

Кромѣ этихъ названныхъ веществъ въ воздухѣ находятся небольшія количества амміака, какъ свободнаго, такъ и въ видѣ солей азотной и азотистой кислотъ, озонъ и перекись Н, частицы различныхъ твердыхъ веществъ, зародыши микроскопическихъ низшихъ животныхъ и растеній, и наконецъ еще одна постоянная примѣсь, присутствіе

вие которой въ воздухѣ открыто лишь очень недавно (1895г.), — аргонъ.

Аргонъ.

Если черезъ смѣсь воздуха и избытка кислорода, заключенную въ эвдіометръ или какой-либо другой сосудъ, въ присутствіи раствора щелочи пропускать рядъ электрическихъ искръ, то N подъ вліяніемъ электричества мало по малу соединяется съ кислородомъ. Образующіеся окислы азота (NO_2) съ парами воды даютъ азотную кислоту, а эта послѣдняя тотчасъ-же поглощается щелочью. Спустя нѣкоторое время, если кислорода взято было достаточно, весь азотъ воздуха перейдетъ въ азотную кислоту, и по удаленіи кислорода изъ оставшагося при этомъ газа, получается еще газообразный остатокъ, занимающій около $1/100$ части взятаго первоначальнаго воздуха. Это и есть аргонъ.

Свойства. Аргонъ представляетъ собою безцвѣтный газъ. Плотность его = 19,9 ($H = 1$); растворимость — почти въ 2,5 раза больше растворимости азота.

Онъ представляетъ собою тѣло химически совершенно индеферентное (отчего и получилъ свое названіе „аргонъ"): до сихъ поръ еще не удалось ввести его въ соединеніе ни съ однимъ изъ извѣстныхъ веществъ. Поэтому

и его атомный вѣсъ, а слѣдовательно, и мѣсто среди другихъ элементовъ, не могли быть точно установлены.

Соединенiе азота съ водородомъ

Азотъ далъ съ H нѣсколько соединенiй: NH_3 – амміакъ, N_2H_4 – Діамидъ или гидразинъ и N_3H – азотисто – водородная кислота. Первыя два соединенiя обладаютъ щелочнымъ характеромъ, послѣднее – кислотнымъ. Самое важное изъ нихъ – высшее водородное соединенiе – $N^{III}H_3$ – амміакъ.

Амміакъ.

$N^{III}H_3$.

Азотъ прямо не соединяется съ H, но при нѣкоторыхъ особыхъ условiяхъ, напримѣръ, при участiи внѣшней энергiи – электрической искры или – что когда N и H находятся въ состоянiи выдѣленiя (in statu nascendi), то это соединенiе происходитъ, и результатомъ его является амміакъ – $N^{III}H_3$.

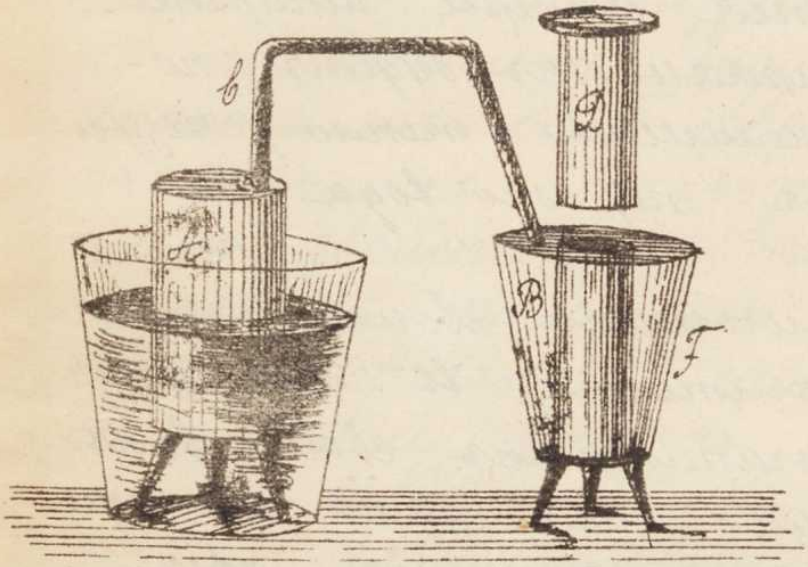
Амміакъ довольно распространенъ въ природѣ, какъ свободный, такъ и въ видѣ соединенiй: онъ находится въ воздухѣ, въ почвѣ и въ водахъ, покрывающихъ земную поверхность. Роль, которую играетъ онъ въ природѣ, чрезвычайно важна: въ видѣ солей амміака час-

то доставляется растениям тот азот, который происходит от разрушения животных веществ; соли эти поглощаются почвою, удерживаются ею, 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 общежитии — для лекарственных целей; в последнем случае часто употребляется его водный раствор, известный под названием „нашатырного спирта".

Свойства. Аммиак — есть бесцветный газ с очень острым, раздражающим запахом. Плотность его = 8,5 (H=1) или 0,59 (возд. = 1). В воде он растворяется очень обильно с выделением тепла: при обыкновенной температуре — 1 об. воды растворяет около 760 объемов NH_3, а при 0° — 1050 об.; потому NH_3 нельзя собирать над водой, и его собирают над ртутью или в опрокинутый сосуд с воздухом, пользуясь в этом последним случае малою плотностью аммиака. При давлении = 7 атм. или при охлаждении до (-40° C) аммиак сгущается в жидкость, а при (-75°) застывает в кристаллы. Эта легкая сгущаемость аммиака в жидкость, пог-

лощеніе огромнаго количества тепла при испареніи крѣпкаго амміака, и большая растворимость амміака въ видѣ и послужили основаніемъ для устройства снаряда Карра для искусственнаго приготовленія льда (стр. 42). Снарядъ этотъ состоитъ изъ сосуда A, сдѣланнаго изъ толстаго кованаго желѣза, въ который вливается насыщенный растворъ амміака, соединеннаго трубкой b съ коническимъ сосудомъ F также изъ кованаго желѣза; этотъ послѣдній снабженъ внутри цилиндрическимъ пространствомъ, предназначеннымъ для помѣщенія въ немъ полаго цилиндра D съ водою. Для приготовленія льда поступаютъ слѣдующимъ образомъ: Сосудъ A медленно нагрѣваютъ до опредѣленной температуры (130°), ставя его на жаровню или помѣщая въ горячую воду; вмѣстѣ съ тѣмъ прѣсминикъ F окружаютъ холодною водою. При нагрѣваніи насыщеннаго раствора амміака, этотъ послѣдній выдѣляется съ небольшимъ количествомъ воды, скопляется въ пространствѣ B сосуда F и повышаетъ въ немъ давленіе до та-

Черт. 42.



ной степени, что газъ сгущается въ жидкость. Когда соберется здѣсь достаточное количество жидкаго амміака, сосудъ A снимаютъ съ ухаровни и погружаютъ въ чанъ съ холодной водой. Какъ только теперь сосудъ A начнетъ охлаждаться, какъ находящійся въ немъ растворъ очень бѣдный газомъ амміакомъ, начнетъ растворять пары амміака, наполняющіе весь снарядъ; пространство разрѣдится, и въ пріемникѣ начнется быстрое испареніе жидкаго амміака. Испаряясь, онъ будетъ поглощать значительное количество тепла, результатомъ чего и явится то, что вода въ сосудѣ D замерзнетъ. —

Что касается до химическихъ свойствъ амміака, то они замѣчательны въ высшей степени. Самымъ замѣчательнымъ свойствомъ является способность амміака прямо сплавляться съ кислотами, образуя соединенія, обладающія всѣми свойствами солей. Такъ, если впускать въ баллонъ по газоотводнымъ трубкамъ хорошо высушенные NH_3 и HCl (для высушиванія въ данномъ случаѣ можно воспользоваться щелочами KHO, такъ какъ ни H_2SO_4, ни $CaCl_2$ не годятся: H_2SO_4 соединяется съ NH_3, а съ $CaCl_2$ — амміакъ дастъ молекулярное соединеніе), то баллонъ моментально наполнится бѣлыми парами ихъ соединенія, называемаго:

„нашатыря" $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

Подобныя-же соединенія даетъ амміакъ и съ кислотами:

$$HNO_3 + NH_3 = (NH_4)NO_3$$
$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4.$$

Амміачныя соли очень подобны на видъ и по множеству своихъ свойствъ солямъ металлическимъ. Напримѣръ, хлористый натрій или поваренная соль $NaCl$ очень сходна съ нашатыремъ NH_4Cl не только по внѣшнему виду, но даже и по кристаллической формѣ, по способности растворяться въ водѣ, по ихъ химическимъ свойствамъ, напримѣръ, по отношенію къ кислотамъ. Такъ, обѣ эти соли выдѣляютъ хлористый водородъ при нагрѣваніи ихъ съ сѣрною кислотою:

$$NaCl + H_2SO_4 = Na.HSO_4 + HCl$$
$$NH_4Cl + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + HCl$$

Существенная разница между амміачными солями и солями металлическими наблюдается лишь въ отношеніи ихъ къ основаніямъ. Такъ, при дѣйствіи сильнаго основанія на нашатырь не получается гидрата NH_4HO:

$$NH_4Cl + KHO = KCl + NH_4HO,$$

какъ-бы слѣдовало ожидать по химической реакціи:

$$K_2CO_3 + Ca(HO)_2 = CaCO_3 + 2KHO,$$

а получается аммиакъ и видa:

$$NH_4Cl + KHO = KCl + NH_3 + H_2O.$$

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, которую въ металлическихъ солякъ играетъ металлъ, въ солякъ аммiачныхъ играетъ группа NH_4, которая напирусть какъ одноатомный металлъ. Поэтому за группой этой признаютъ металлическiй характеръ и называютъ ее „аммонiемъ", а соединенiя, въ которыя онъ входитъ, „солями аммонiя", напримѣръ NH_4Cl – хлористый аммонiй, $(NH_4)_2SO_4$ – сѣрнокислый аммонiй и т. п. Такое отождествленiе сложной группы NH_4 съ металлами пріобрѣтаетъ еще болѣе вѣроятности вслѣдствiе того, что ртуть способна образовать съ аммонiемъ „амальгаму" или „сортучку", т. е. растворъ ея въ ртути, совершенно такой же, какой она образуетъ съ натрiемъ и многими другими металлами. Эта амальга-

галы аммонія отъ амальгамы, натріямъ, натрія, состоитъ лишь въ ея непрочности: она легко разлагается на NH_3, H и Hg. — Допустивъ существованіе аммонія (NH_4), мы можемъ разсматривать водный растворъ аммиака, какъ гидратъ аммонія $(NH_4)HO$, т. е. какъ химическое соединеніе амміака съ водой. Такой взглядъ подтверждается тѣмъ, что при раствореніи аммиака въ водѣ замѣчается повышеніе температуры; кромѣ того, при низкихъ температурахъ вода растворяетъ амміакъ 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 называется „ѣдкимъ амміакомъ" и способенъ вытѣснять многія металлическія основанія изъ ихъ солей.

Полученіе. Какъ мы уже сказали выше, прямо азотъ съ водородомъ безъ участія внѣшней энергіи не соединяется. Но

или какъ азотъ, такъ и водородъ находятся въ состояніи выдѣленія, т.е. когда атомы ихъ еще не связаны въ молекулы, то тогда соединеніе происходитъ. Такая реакція происходитъ преимущественно при гніеніи органическихъ азотистыхъ веществъ, и это есть главный источникъ образованія амміака. Гніеніе – это есть весьма энергичная реакція разрушенія сложнаго органическаго вещества причемъ получаются вещества очень простого свойства. Это упрощеніе вещества должно, очевидно, проходить черезъ такой моментъ, когда N и H являются въ видѣ атомовъ, и это служитъ причиной образованія амміака.

Есть и другой источникъ образованія амміака. Это процессъ, во многомъ очень сходный съ процессомъ гніенія, процессъ сухой перегонки. Сухая перегонка состоитъ въ томъ, что органическія вещества, напримѣръ дерево, подвергаютъ сильному нагрѣванію въ закрытомъ пространствѣ, т.е. безъ доступа воздуха. Такимъ процессомъ пользуются въ огромныхъ размѣрахъ въ большихъ городахъ для полученія свѣтильнаго газа изъ дерева,

каменнаго угля и т. п. Образующійся при этомъ амміакъ считается вредной примѣсью свѣтильнаго газа, почему послѣдній очищаютъ, пропуская его черезъ воду, растворяющую амміакъ. Получающаяся-же при этомъ такъ называемая „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 хлористо-водородной кислотой, которая и переводитъ NH_3 въ NH_4Cl; этотъ-же послѣдній легучъ, почему, выпаривая жидкость, его легко получить свободнымъ отъ другихъ примѣсей. Изъ нашатыря-же, какъ и изъ всякой другой амміачной соли легко уже выдѣлить чистый амміакъ. Для этого дѣйствуютъ на хлористый аммоній гашеною известью при нагрѣваніи, причемъ кальцій извести, соединяясь съ хлоромъ, даетъ хлористый кальцій, часть водорода съ кислородомъ извести образуетъ воду и выдѣляется амміакъ.

$$2NH_4Cl + Ca(HO)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Точно также, если сухой хлористый аммоній смѣшать съ сухой такою

гашеной известью, то получается довольно слабое, но зато постоянное выдѣленіе амміака.

Гидроксиламинъ. NH_3O.

Кромѣ амміака извѣстно еще водородное соединеніе азота, состава NH_3O, которое можно разсматривать, какъ амміакъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ водянымъ остаткомъ $NH_3O = N\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{-}}}}O = NH_2(OH)$; и такъ, тѣла содержащія остатокъ NH_2 – наз. „аммиды", а группа (NO) гидроксиломъ, то отсюда и произошло названіе этого соединенія „гидроксиламинъ". Гидроксиламинъ образуется при пропусканіи окиси азота NO въ смѣсь олова и соляной кислоты, т. е. возстановленіемъ окиси азота дѣйствіемъ выдѣляющагося при этомъ водорода. Вторичныя при этомъ не получаются гидроксиламинъ, а онъ тотчасъ-же соединяется съ избыткомъ соляной кислоты, образуя хлористо-водородное соединеніе, состава NH_4ClO, т. е., какъ-бы окисленный нашатырь.

Подобно амміаку, гидроксиламинъ предста-

ляетъ собою основаніе, способное образовать съ кислотами соли. Но соли эти образуются не черезъ замѣщеніе, а прямымъ слаганіемъ (безъ выдѣленія воды), что легко видѣть изъ состава соли: $N H_3 \cdot OHCl$. Свободный онъ полученъ былъ лишь въ недавнее время Лобри де Брюинемъ (1891 г.). Это твердое кристаллическое вещество, безъ цвѣта и запаха – являющееся довольно прочнымъ лишь въ водныхъ растворахъ.

Діамидъ или гидразинъ.

$N H_2 - N H_2$.

Діамидъ представляетъ собою амміакъ $N H_3$, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ амидной группой $N H_2$, или его можно разсматривать, какъ двѣ амидныя группы $N H_2$, соединенныя однимъ сродствомъ:

$$N H_2^2 = N_2 H_2.$$

Приготовленіе его поясните довольно затруднительно, такъ какъ онъ получается черезъ посредство органическихъ кислотъ, и потому останавливаться на этомъ мы не будемъ. Скажемъ лишь, что онъ представляетъ собою.

вещество съ очень сильными основными свойствами (разъѣдаетъ стекло), съ кислотами даетъ соли и по своимъ производнымъ имѣетъ значеніе въ органической химіи.

Азотисто водородная кислота. N_3H.

Азотисто-водородная кислота N_3H представляетъ собою очень сильную кислоту, и даже сильно разбавленная водою, растворяетъ многіе металлы, напримѣръ, цинкъ, медь, желѣзо, причемъ выдѣляется водородъ и образуются соли азотисто-водородной кислоты.

Эти сильныя кислотныя свойства азотисто-водородной кислоты представляются крайне интересными, а именно: всѣ соединенія азота съ водородомъ суть сильныя основанія и сильны всего эти основныя свойства выражены въ гидразинѣ, между тѣмъ азотисто-водородная кислота есть соединеніе кислотное приближающееся по силѣ и свойствамъ къ кислотамъ минеральнымъ.

Къ слѣдствіе этого упомянуть здѣсь о томъ, что вещество это открыто было не химикомъ, а физикомъ. Мусслибомъ

ещё раньше было предсказано, что если будет получено вещество такого состава, то это будет вещество кислотного характера. Незначительно азотисто-водородная кислота была получена путём очень сложных реакций из области органической химии, и лишь в 1892 г. Видманн получил её следующим очень простым путём. Водород аммиака замещен электрическим натрием, причём получается так называемый амид натрия $NaNH_2$. Вещество это получается накаливанием Na в струе NH_3 и представляет собою твёрдое вещество, способное с кислыми окислами азота, напр. закисью азота N_2O реагировать при нагревании с образованием азотисто-водородной кислоты HN_3.

$$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaHO + NH_3$$

Из натровой соли легко получить уже свободную азотисто-водородную кислоту, вытесняя её какой-либо кислотой, напр. HCl.

$$NaN_3 + HCl = NaCl + HN_3.$$

Свойства. Азотисто-водородная кислота представляет собою

газообразное вещество, безцвѣтное, сильно дымящееся на воздухѣ; она обильно растворяется въ водѣ и при перегонкѣ раствора въ приемникѣ получается кислота опредѣленнаго состава. Какъ сама азотисто-водородная кислота, такъ и ея соли обладаютъ сильными взрывчатыми свойствами; особенно же сильно взрывчата ея серебряная соль, о чемъ можно заключить изъ слѣдующаго опыта: 2 миллиграмма ея помѣщались на усилѣзную пластинку, и послѣ взрыва, эта послѣдняя оказывалась пробитой.

Соединенія азота съ кислородомъ.

Съ кислородомъ азотъ даетъ цѣлый рядъ окисловъ.

1) N_2O – закисъ азота.
2) NO – окисъ азота.
3) N_2O_3 – азотистый ангидридъ.
4) NO_2 – азотноватый ангидридъ
5) N_2O_5 – азотный ангидридъ
6) N_2O_7 – надазотный ангидридъ, еще мало изслѣдованный.

Изъ этихъ окисловъ: 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 кислота.
$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$ — азотная кислота,
остальные-же NO, NO_2 соответствующих гидратовъ не имѣютъ; такъ, что если для сравненія, напишемъ составъ окиси азота вмѣсто NO — N_2O_2, то можемъ сказать, что тѣ окислы, которые содержатъ четное число паевъ кислорода, 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 кислородъ, могутъ переходить при различныхъ условіяхъ и съ большею или меньшею легкостью въ высшіе, причемъ съ сухимъ кислородомъ окисленіе однако не можетъ идти далѣе образованія азотноватаго ангидрида N_2O_4. Этотъ-же послѣдній съ водой даетъ азотистую и азотную кислоты, и, слѣдовательно, въ присутствіи воды низшіе окислы азота могутъ превращаться въ высшій водный окисель - азотную кислоту.
Обратный переходъ азотной кислоты въ низшіе окислы совершается еще легче:

всѣ тѣла, способныя соединиться съ кислородомъ, - напримѣръ металлы, возстановляютъ азотную кислоту, отнимая отъ нея часть кислорода, и превращаютъ ее въ низшіе окислы.

Поэтому азотная кислота можетъ считаться главнымъ представителемъ кислородныхъ соединеній азота.

Она одна, въ своихъ соединеніяхъ 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 нагрѣваніи, но подъ вліяніемъ электрическихъ искръ это соединеніе происходитъ, и результатомъ его является азотноватый ангидридъ NO_2. Это и есть одинъ изъ источниковъ образованія азотной кислоты въ природѣ, такъ какъ во время грозы

образуется азотноватый ангидридъ, который съ водой способенъ образовать азотную кислоту. Эта послѣдняя частью вмѣстѣ съ дождемъ падаетъ на землю, частью соединяется съ амміакомъ слѣды котораго находятся постоянно въ воздухѣ, и уже въ видѣ азотнокислаго аммонія попадаетъ въ почву. Попадая - уже въ почву, азотная кислота встрѣчаетъ въ ней основанія (или ихъ углекислыя соли), легко дѣйствующія на нее, и потому она превращается въ соли этихъ основаній. Потому - то азотная кислота всегда встрѣчается въ природѣ въ видѣ солей, которыя и носятъ названіе „селитръ" (непорченное - sal nitri). Главнымъ образомъ въ природѣ азотная кислота встрѣчается въ видѣ каліевой соли KNO_3 — „обыкновенной калійной селитры" и въ видѣ натровой соли $NaNO_3$ — „чилійской или кубической селитры". Эта послѣдняя цѣлыми пластами залегаетъ въ Чили, Перу, и она, какъ болѣе дешевая, и служитъ въ практикѣ источникомъ полученія азотной кислоты.

Есть и другой путь образованія азотной кислоты въ природѣ, — это гніеніе органическихъ азотистыхъ веществъ при

доступу воздуха и въ присутствіи щелочей. Мы уже видѣли, что при гніеніи органическихъ веществъ, образуется амміакъ; но при этомъ-же процессѣ могутъ образоваться и азотная кислота, что зависитъ отъ тѣхъ условій, при которыхъ происходитъ гніеніе. Въ томъ случаѣ, когда нѣтъ свободнаго доступа воздуха къ гніющей массѣ, окисленія, очевидно, происходить не можетъ, и въ такомъ случаѣ образуется амміакъ NH_3, наоборотъ при свободномъ доступѣ воздуха получается азотная кислота.
Это стоитъ въ зависимости отъ того обстоятельства, что при всякомъ процессѣ гніенія идутъ одновременно двѣ реакціи – окисленія и раскисленія, и обѣ эти реакціи идутъ крайне энергично (до того энергично, что S выдѣляется въ видѣ кусочковъ). Наконецъ, результатомъ спиртового броженія являются: спиртъ и углекислота, причемъ углекислота – есть продуктъ крайняго окисленія сахара, а спиртъ – продуктъ крайняго его обводороживанія.
Но такъ какъ реакція окисленія требуетъ кислорода, а, слѣдовательно, доступа воздуха, то отсюда понятно, что разрѣшеніе 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 называемыя „селитрянницы", т.е. смѣшиваютъ навозъ, хлевотныя извержения и тому подобныя азотистыя вещества съ золой и известью и эту смѣсь въ кучахъ подвергаютъ дѣйствію воздуха. Золу и известь въ данномъ случаѣ прибавляютъ потому, что какъ показалъ опытъ, если въ гніющемъ веществѣ присутствуетъ какое-либо соединеніе, способное связывать образующуюся азотную кислоту по мѣрѣ ея образованія, то это образованіе азотной кислоты идетъ гораздо энергичнѣе. Возможно-усиленнаго доступа воздуха достигаютъ тѣмъ, что массу кучи перемѣшиваютъ съ хворостомъ и черезъ извѣстные промежутки времени все это перевораживаютъ, поливая время отъ времени жидкими, содержащими азотъ, веществами. Когда можно считать увѣренными, что процессъ конченъ, т.е. весь азотъ органическаго вещества окислился въ азотную кис-

лоту, и эта последняя соединилась со известью, тогда вышелачивают 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 $CaCO_3$; растворимую же KNO_3 извлекают из раствора, очищают кристаллизацией и идут в продажу.

В последнее время применение селитряных сохранилось, так как открыты громадные залежи натровой селитры в Перу. Но эта селитра не годится для хлебного печения пороха, одного из главных применений вообще селитры, так как на воздухе она сыреет. Поэтому ее переводят в калийную селитру, как менее гигроскопичную, обрабатывая раствор ее хлористым калием, результатом чего вследствие двойного разложения является образование калийной селитры и хлористого натрия:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Приготовление. Из селитры легко получить уже свободную азотную кислоту

Для этого въ практикѣ дѣйствуютъ на чилійскую селитру сѣрной кислотой, ведя эти операціи въ чугунныхъ ретортахъ.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

При этомъ, какъ видно изъ уравненія, только одинъ атомъ водорода въ сѣрной кислотѣ замѣщается металломъ и образуется кислая соль. Другой-же атомъ водорода можетъ быть замѣщенъ только при сильномъ нагрѣваніи, причемъ азотная кислота здѣсь уже частью разлагается на воду, кислородъ и низшіе окислы азота. Поэтому реакцію ведутъ, дѣйствуя на селитру, избыткомъ сѣрной кислоты и при слабомъ нагрѣваніи.

Получаемая этимъ путемъ азотная кислота не чиста, въ силу того, что натровую селитру, какъ плохо растворимую въ водѣ, трудно кристаллизаціей очистить отъ примѣсей. Поэтому для полученія чистой азотной кислоты берутъ калійную селитру, которую легче приготовить чистой, благодаря значительной разницѣ ея коэффиціентовъ растворимости въ холодной и горячей водѣ,

отчего усиленно идетъ процессъ кристаллизаціи. Получающаяся при этомъ азотная кислота содержитъ въ видѣ примѣси только окислы азота, образовавшіеся отъ разложенія части азотной кислоты, и воду. Воду можно удалить, перегоняя азотную кислоту съ крѣпкой сѣрной кислотой; окислы-ре азота — пропусканіемъ въ теченіи нѣкотораго времени сухого углекислаго газа, который механически эти окислы выгнѣздитъ.

Свойства. Азотная кислота есть безцвѣтная жидкость, нѣсколько дымящаяся на воздухѣ, съ уд. вѣсомъ 1,54. Она кипитъ при 86° и при (-40°) застываетъ въ кристаллическую массу. Она обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ водѣ, такъ что при вливаніи ея въ воду, масса жидкости разогрѣвается, но это сродство ея менѣе сродства сѣрной кислоты къ водѣ. При перегонкѣ азотной кислоты замѣчается слѣдующее явленіе: она закипаетъ при 86°, но затѣмъ точка кипѣнія начинаетъ все повышаться, пока температура кипѣнія не достигнетъ 123°. При этой температурѣ перегоняется

соединение азотной кислоты съ водою, содержащее около 70% HNO_3 и соотвѣтствующее гидрату $2HNO_3 . 3H_2O$, съ уд. вѣс. 1,42.

Основное свойство азотной кислоты состоитъ въ томъ, что она легко при нагрѣваніи и подъ вліяніемъ свѣта частью разлагается, выдѣляя кислородъ, воду и окислы азота, которые и окрашиваютъ ее въ бурый цвѣтъ („дымящаяся азотная кислота")

$$2HNO_3 = 2NO_2 + H_2O + O.$$

Вслѣдствіе такой легкой разлагаемости азотная кислота обладаетъ въ сильной степени способностью окислять различныя тѣла, т. е. отдавать имѣющійся кислородъ. Только нѣкоторые металлы, какъ золото, платина и ея спутники не существуютъ на азотную кислоту; большинство-же окисляются ею; при этомъ образуется окись металла, которая, если она есть вещество основное, существуетъ на остальную массу азотной кислоты, такъ что въ результатѣ реакціи обыкновенно получается не окись металла, а соотвѣтствующая соль азотной кислоты. Получающіяся

соли металловъ растворяются въ остальной массѣ азотной кислоты, и потому говорятъ, что „такой-то металлъ „растворяется" въ азотной кислотѣ." Но не всѣ металлы обладаютъ способностью растворяться въ азотной кислотѣ: тѣ изъ нихъ, окислы которыхъ не соединяются съ азотною кислотою, даютъ при дѣйствіи азотной кислоты самый окиселъ, а не соль; напримѣръ, при дѣйствіи азотной кислоты на олово, получается водная окись олова въ видѣ бѣлаго порошка. Азотная кислота одноосновна, т. е. заключаетъ только одинъ атомъ H, способный замѣщаться металлами. Всѣ соли ея растворимы въ водѣ. При нагрѣваніи они легко разлагаются, выдѣляя часть кислорода, почему при соприкосновеніи съ углемъ соли азотной кислоты производятъ вспышку. Благодаря этому свойству, нѣкоторыя изъ нихъ имѣютъ обширное примѣненіе, напримѣръ, обыкновенная или калійная селитры.

Что касается до дѣйствія азотной кислоты на органическія вещества, то оно можетъ быть двоякое, смотря потому, происходитъ-ли это дѣйствіе

въ присутствіи воды или нѣтъ. Если вещество, на которое дѣйствуетъ азотная кислота, — влажное или сама HNO_3 — водная, то въ такомъ случаѣ эта послѣдняя дѣйствуетъ сильно разрушающимъ образомъ на многія органическія вещества: на кожу она оставляетъ желтыя пятна, производитъ раны, разъѣдая совершенно ткань тѣла; ткань растеній точно также разъѣдается весьма легко крѣпкою азотною кислотою. На многія - же углеводородныя вещества крѣпкая азотная кислота дѣйствуетъ такъ, что или водородъ ихъ замѣщается группой NO_2, или - же она образуетъ съ ними солеобразныя соединенія. Происходящія при этомъ тѣла называются „нитросоединеніями", и многія изъ нихъ отличаются въ высшей степени сильной взрывчатою способностью. Напримѣръ, при дѣйствіи азотной кислоты на хлопчатую бумагу получается такъ называемый „хлопчатобумажный порохъ" или „пироксилинъ"; при обработкѣ азотной кислотой глицерина получается „нитроглицеринъ" — очень сильно взрывчатое вещество. Поэтому въ практикѣ азотная кисло-

та имѣетъ громадное примѣненіе при производствѣ различныхъ взрывчатыхъ веществъ, сѣрной кислоты, анилиновыхъ красокъ, азотнокислаго серебра (ляписа) $AgNO_3$, которое употребляется въ медицинѣ и фотографіи.

— Изъ азотной кислоты легко получить „азотный ангидридъ" N_2O_5 черезъ отнятіе у нея воды дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида P_2O_5. Это есть безцвѣтное, кристаллическое тѣло, жадно соединяющееся съ водою, образуя при этомъ азотную кислоту; соединеніе это — весьма непрочное, существующее только при низкихъ температурахъ и уже около 30° распадающееся на O и низшіе окислы азота.

Закись азота.

N_2O.

Обыкновенный сіособъ полученія закиси азота состоитъ въ разложеніи азотноаммміачной соли посредствомъ нагрѣванія (200-300°).

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Свойства. Закись азота есть безцвѣтный газъ безъ запаха, съ сладковатымъ вкусомъ;

уд. вѣсъ его = 22 (H=1) или 1,52 (возд. = 1).
Онъ легко растворяется въ водѣ, образуя азотноватистую кислоту, весьма непостоянную и даже въ водномъ растворѣ съ теченіемъ времени разлагающуюся на закись азота и воду.
— Подъ давленіемъ 30 атм. при 0° закись азота легко сгущается въ безцвѣтную жидкость, кипящую при (-92°), а при быстромъ ея испареніи температура понижается до (-140°); это объясняетъ намъ то обстоятельство, что при участіи закиси азота впервые были сгущены водородъ, кислородъ и другіе постоянные газы.
Закись азота хорошо поддерживаетъ горѣніе: тлѣющая лучина воспламеняется въ ней, какъ въ кислородѣ. Это объясняется тѣмъ, что при нагрѣваніи закись азота легко распадается на N и O; слѣдовательно, получается газовая смѣсь, состоящая приблизительно изъ 2 об. ч. N и 1 об. ч. O; т. е. смѣсь гораздо болѣе богатая кислородомъ, чѣмъ воздухъ. При вдыханіи въ небольшомъ количествѣ закись азота она производитъ особый родъ опьяненія, сообщаетъ веселое и пріятное настрое-

ніе, откуда и произошло названіе этого соединенія „весёлящаго газа". Но при вдыханіи въ большомъ количествѣ окись азота производитъ безчувственное состояніе, существуетъ анастезирующимъ образомъ, какъ и хлороформъ, и благодаря этому примѣняется въ медицинѣ при операціяхъ.

Окись азота. NO.

Окись азота образуется при растираніи азотной кислоты мѣдью, причемъ реакція идетъ при обыкновенной температурѣ.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

При этомъ азотная кислота берется разбавленная, такъ какъ, если взять кислоту болѣе крѣпкую, образуются и другія степени окисленія азота. Впрочемъ, отъ этихъ примѣсей легко избавить окись азота, пользуясь ея свойствомъ растворяться въ желѣзномъ купоросѣ, который способенъ растворять только эту степень окисленія азота и при нагрѣваніи легко ее отдѣлить.

Свойства. Окись азота есть безцвѣтный газъ, безъ вкуса и запаха; уд. вѣсъ его = 15 (H=1)

или 1, 039 (возд. = 1). Онъ мало растворимъ въ водѣ; при (-11°) и подъ давленіемъ 10 4 атмосферъ сгущается въ жидкость. Характерное свойство его то, что она способна прямо присоединять кислородъ воздуха, образуя высшій оксидъ „азотноватый ангидридъ" NO_2 — газообразное тѣло бураго цвѣта.

$$NO + O = NO_2.$$

Поэтому-то при приготовленіи окиси азота по вышеописанному способу, сперва появляются въ приборѣ бурые пары; это — азотноватый ангидридъ, образованный окисью азота и кислородомъ воздуха, находящагося въ приборѣ; и лишь послѣ того, какъ весь воздухъ изъ прибора будетъ вытѣсненъ, эти бурые пары исчезаютъ — Отъ нагрѣванія окись азота, какъ и закись азота, распадается. Оттого многія тѣла горятъ въ окиси азота; такъ напримѣръ, зажженный фосфоръ продолжаетъ горѣть усиленно въ окиси азота, но сѣра и уголь тухнутъ въ ней. Это зависитъ отъ того, что тепла, развиваемаго горѣніемъ этихъ двухъ послѣднихъ

пыль, недостаточно для окончательного разложения окиси азота, тогда как тепло, развивающееся горением фосфора, производит это разложение

Азотноватый и азотистый ангидриды NO_2 и N_2O_3.

Оба эти окисла азота при обыкновенной температуре представляют собою газы темнокрасного цвета. Образуются они оба при одинаковых условиях и легко друг в друга переходят, чем и обусловливается то обстоятельство, что почти всегда приходится иметь дело с смесью этих двух газов.

Например, если пропускать через нагретую трубку смесь окиси азота и азотноватого 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 кислород и превращается в азотноватый ангидрид:

$$N_2O_3 + O = 2NO_2.$$

Наконец, окись азота NO, окисляясь, дает то азотноватый NO_2, то

азотистый ангидрид N_2O_3.

Азотистый ангидрид N_2O_3.

Азотистый ангидрид N_2O_3 образуется из азотной кислоты при нагревании ея с крахмалом, сахаром, мышьяковистым ангидридом (As_2O_3) и другими веществами, способными легко окисляться. Выдѣляющійся N_2O_3 сгущается въ пріемникѣ (ниже $-10°$) въ темносиню жидкость кипящую при $(+2°)$; онъ очень непостоянен и уже при температурѣ около $0°$ распадается на окись азота и азотноватый ангидрид. Съ водой онъ образуетъ азотистую кислоту HNO_2

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2.$$

— жидкость синяго цвѣта, она также не прочна и въ чистомъ видѣ не извѣстна, хотя соли ея и являются достаточно прочными.

Азотноватый ангидрид NO_2.

Азотноватый ангидрид образуется при разложеніи азотной кислоты нагрѣваніемъ и при возстановленіи ея

различными веществами. Более чистый же азотноватый ангидрид получается тогда, когда на холоду окись азота NO соединяется с избытком кислорода, или когда разлагаются известием уксусно-свинцовые азотные соли:

$$Pb(NO_3)_2 = 2NO_2 + PbO + O.$$

Свойства. Азотноватый ангидрид представляет собою жидкость красновато-желтого цвета, кипящую при 22° и застывающую при (−9°) в почти безцветную кристаллическую массу. При нагревании отделяются пары азотноватого ангидрида красного цвета, который с повышением температуры, особенно же выше 50°, становится все гуще и гуще, так что наконец получаются густые темнокрасные пары, почти непрозрачные. Такое изменение цвета, как мы уже говорили об этом в начале курса, находит себе объяснение в том, что при низких температурах азотноватый ангидрид имеет состав N_2O_4, при высших же, начиная с 0°, он диссоциирует, распадаясь на частицы более простого состава NO_2, и при 150° - это уже

соціаціи является полною.
Азотноватый ангидридъ изъ всѣхъ окисловъ азота обладаетъ наибольшею прочностью относительно дѣйствія жара: при 500° онъ еще не разлагается. Окислительное дѣйствіе его обусловливается обыкновенно присутствіемъ воды, причемъ это дѣйствіе воды на него весьма различно, смотря по температурѣ: если температура будетъ 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 1 части азотной кислоты съ 2–3 частями соляной. Это есть жидкость темножелтаго цвѣта, выдѣляющая тяжелые газы и обладающая способностью растворять такъ называемые благородные металлы: золото, платину и ея спутниковъ. Отсюда и ея названіе „царская водка" (aqua regis), данное ей алхимиками въ честь царя металловъ – золота, которое она способна

растворять.

Такое действіе царской воды на благородные металлы объясняется слѣдующимъ образомъ.

Азотная кислота при нагрѣваніи отнимаетъ хлористый водородъ, причемъ образуются хлорокись азота $NOCl$, вода и свободный хлоръ; этотъ-же послѣдній, находясь въ состояніи выдѣленія, дѣйствуетъ на благородные металлы, причемъ и образуются растворимыя соединенія; между тѣмъ какъ изъ этихъ кислотъ въ отдѣльности названныхъ металловъ не растворяетъ. Такое дѣйствіе царской воды на благородные металлы усиливается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что при воздѣйствіи азотной кислоты на хлористоводородную, кромѣ свободнаго хлора образуются еще два другія соединенія: хлорокись азота $NOCl$ и $NOCl_2$, — летучія вещества, легко распадающіяся съ выдѣленіемъ свободнаго хлора, который, находясь in statu nascendi, еще болѣе усиливаетъ дѣйствіе царской воды.

Соединенія N съ галлоидами

Азотъ можетъ косвеннымъ путемъ

давать соединения со всѣми галоидами. Соединенія эти составлены по одной и той же типу, какъ и амміакъ, и представляютъ собою крайне непрочныя, взрывчатыя вещества. Изъ нихъ лучше всего изслѣдованы хлористый и іодистый азотъ: NCl_3 и NJ_3.

Хлористый азотъ. NCl_3.

Хлористый азотъ NCl_3 образуется при пропусканіи хлора черезъ тѣплый насыщенный растворъ нашатыря:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

При этомъ выдѣляются тяжелыя маслянистыя капли хлористаго азота, которыя, собравшись, образуютъ маслянистую жидкость желтоватаго цвѣта съ весьма острымъ запахомъ, уд. вѣсъ 1,65. Она обладаетъ свойствомъ взрываться чрезвычайно легко съ сильнѣйшимъ взрывомъ не только при нагрѣваніи, но и при дѣйствіи механическихъ вліяній; удара, прикосновенія нѣкоторыхъ веществъ; напримѣръ, прикосновеніи съ фосфоромъ, терпентиннымъ масломъ и т. д. даетъ взрывъ настолько сильный, что

отъ одной капли хлористаго азота пробиваются толстыя доски. Открывшій это вещество химикъ Дюлонгъ хотѣлъ принять его въ реторту и отъ послѣдовавшаго взрыва потерялъ глазъ и нѣсколько пальцевъ; позднѣе взрывомъ этого-же вещества былъ сильно раненъ Дэви.

Іодистый азотъ.

$N J_3$.

Онъ образуется черезъ замѣщеніе водорода амміака іодомъ, для чего смѣшиваютъ вмѣстѣ крѣпкіе растворы амміака и спиртового раствора іода.

$$N H_3 + 6 J = 3 H J + N J_3,$$

причемъ іодистый водородъ выдѣляется въ видѣ чернаго порошка. Будучи влажнымъ этотъ порошокъ не взрываетъ, но въ сухомъ состояніи взрывчатость его столь велика, что его невозможно даже сохранять, такъ какъ достаточно одного прикосновенія пыли или твердаго тѣла, нагрѣванія, легкаго удара, чтобы произошелъ взрывъ.

Фосфоръ (P = 31.)

Фосфоръ представляетъ одинъ изъ элементовъ, весьма распространенныхъ въ природѣ, но вслѣдствіе большого сродства къ кислороду, онъ не встрѣчается въ свободномъ состояніи, а почти всегда въ соединеніи съ кислородомъ въ видѣ солей фосфорной кислоты. Въ такомъ именно видѣ фосфоръ находится въ почвѣ, а также въ видѣ отдѣльныхъ минераловъ - фосфоритовъ апатитовъ и т. д. Содержаніе его въ почвѣ хотя и очень мало, тѣмъ не менѣе оно играетъ весьма важную роль, вліяя на плодородіе почвы. Растенія вытягиваютъ фосфорныя соединенія, содержащіяся въ почвѣ, а затѣмъ эти послѣднія вмѣстѣ съ растеніями попадаютъ въ организмы животныхъ, гдѣ они играютъ также весьма важную роль. Здѣсь они выполняютъ двоякое назначеніе; служа съ одной стороны для образованія костей, а съ другой - для образо-

вания нервнаго вещества, напримѣръ, вещества мозга. По замѣчанію Малемота: „процентное содержаніе фосфора въ мозгу - условнаго - имѣетъ прямое отношеніе съ мѣстомъ, занимаемымъ этимъ условнымъ въ ряду другихъ животныхъ по его интеллектуальнымъ способностямъ." Изъ мышцъ фосфора, попавшаго съ пищею въ организмъ, а также фосфоръ, содержащійся въ обработавшемъ мозговомъ веществѣ, выдѣляется затѣмъ организмомъ въ мочѣ. При прокаливаніи остатка отъ испаренія мочи фосфоръ и былъ извлеченъ въ первый разъ Брандтомъ въ 1682 г., и лишь впослѣдствіи Шеле узналъ, что кости составляютъ болѣе обильный источникъ фосфористыхъ соединеній. Въ настоящее время весь получаемый фосфоръ и готовится преимущественно изъ этого послѣдняго матеріала. Въ костяхъ онъ содержится въ видѣ фосфорнокислой извести $Ca_3(PO_4)_2$, получающейся черезъ замѣщеніе водорода трехосновной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 двухъэквивалентнымъ металломъ кальціемъ Ca. Соль эта, отличается въ костяхъ

въ формѣ палочекъ, снабженныхъ на концѣ крючками, переплетающимися между собою и образующими твердый остовъ кости; пространство-же между этими палочками пропитывается особымъ органическимъ азотистымъ веществомъ, дающимъ клей, и называемымъ „оссеиномъ".

Въ тѣхъ случаяхъ, когда кости перерабатываютъ исключительно для полученія фосфорно-известковой соли, пренебрегая оссеиномъ, ихъ обрабатываютъ прямо весь оссеинъ выгорает. Когда-же хотятъ воспользоваться и клеемъ, то обливаютъ кости хлористоводородной кислотой, которая растворяетъ фосфорнокислую известь, оставляя клей нетронутымъ. Для этого употребляютъ обыкновенно слабую (2%) хлористоводородную кислоту, и въ растворѣ тогда получается $CaCl_2$ и кислая фосфорноизвестковая соль, а клей остается, сохраняя форму костей; его промываютъ водой, развариваютъ въ ней, сушатъ, и въ такомъ видѣ онъ представляетъ собою обыкновенный столярный клей.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Когда-же кости прямо обрабатываютъ,

тогда остается одна минеральная часть ихъ, содержащая около 90% фосфорно-известковой соли $Ca_3(PO_4)_2$, смѣшанной съ небольшимъ количествомъ солей кальція, магнія и др. Массу эту обрабатываютъ сѣрной кислотой, которая превращаетъ среднюю фосфорно-известковую соль $Ca_3(PO_4)_2$ въ 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 нерастворенная сѣрнокислая соль $CaSO_4$ (гипсъ) получается въ осадкѣ, то при испареніи раствора остается одна лишь кислая фосфорнокислая соль.

Изъ этой-то соли и получается свободный фосфоръ, накаливаніемъ ея съ углемъ до бѣлокаленія жара, причемъ происходитъ слѣдующее: кислая соль $CaH_4(PO_4)$ 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. —

Такъ какъ этотъ послѣдній уже около 40° превращается въ жидкость, то онъ стекаетъ на дно холодиль-

ника въ вязкую массу, которая подъ водой - же разливается въ струи и въ видѣ палочекъ поступаетъ въ продажу. Это и есть обыкновенный или „желтый" фосфоръ.

Свойства.

Обыкновенный или желтый фосфоръ представляетъ собою прозрачное, воскообразное, почти безцвѣтное вещество, въ водѣ совершенно нерастворимое, легко измѣняющееся въ своемъ внѣшнемъ видѣ и свойствахъ отъ свѣта, нагрѣванія и дѣйствія различныхъ веществъ. Онъ кристаллизуется въ правильной системѣ и весьма легко растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ и другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ, съ которыми весьма сходенъ съ сѣрой. Уд. вѣсъ его = 1,83. Онъ плавится при 44°, кипитъ въ отсутствіи кислорода при 290°, но испаряется и при обыкновенной температурѣ. На воздухѣ онъ весьма легко окисляется, причемъ замѣчается характерный запахъ (азона) и выдѣленіе бѣлаго дыма. Въ темнотѣ фосфоръ свѣтится, что объясняется его летучестью; свѣченіе это наблюдается только въ томъ случаѣ,

когда фосфоръ помѣщается въ газахъ, содержащихъ кислородъ, причемъ замѣчательно тотъ фактъ, что въ чистомъ кислородѣ свѣченія такого не наблюдается. Это возможно объяснить слѣдующимъ образомъ: въ воздухѣ или въ разрѣженномъ кислородѣ при окисленіи фосфора частицы его отдѣляются въ видѣ паровъ отъ главнаго куска, почему тепло, развивающееся при окисленіи всецѣло идетъ на нагрѣваніе; результатомъ этого и является свѣченіе. Въ чистомъ-же кислородѣ окисленіе идетъ настолько быстро, что частицы фосфора окисляются, не успѣвъ еще отдѣлиться отъ главнаго куска; поэтому тепло, развивающееся при окисленіи ихъ, передается всему куску, т. е. значительно большей массѣ сравнительно съ частицей, и свѣтового эффекта не наблюдается. Фосфоръ весьма легко воспламеняется, почему при обращеніи съ нимъ требуется особая осторожность. Эта легкая его воспламеняемость и обусловливаетъ нѣкоторыя его примѣненія, напримѣръ для приготовленія

обыкновенных спичек. Особенно легко воспламеняется фосфоръ, находящійся въ мелкораздробленномъ состояніи, что легко видѣть изъ слѣдующаго опыта: если опустить полоску бумаги въ растворъ фосфора въ сѣроуглеродѣ (CS_2), то по испареніи сѣроуглерода фосфоръ остается на бумагѣ въ мелкораздробленномъ состояніи и тотчасъ-же загорается. Фосфоръ принадлежитъ къ самымъ сильнымъ ядамъ: количества его, находящагося въ одной спичной головкѣ, достаточно уже для того, чтобы произвести отравленіе, причемъ фосфоръ является ядомъ и попадая въ уголь, и попадая въ кровь. Отравленіе, причиняемое имъ, крайне мучительно и обусловливается тѣмъ, что онъ, дѣйствуя на печень, сердце и т. д., перерождаетъ ткани этихъ органовъ: ткань превращается при этомъ въ нѣчто совершенно иное,-это особое вещество, что, конечно, влечетъ за собою разрушеніе всего организма. Ядовитость фосфора обусловливаетъ собою то обстоятельство, что рѣдо-

та на спичечных фабриках отзывается крайне тяжело на здоровьи рабочих, которым приходится находиться в атмосфере паров фосфора. Но несмотря на то, что разговора про это было очень много, тем не менее до сих пор ни в одной стране не существует еще узаконений, которые обязывали-бы фабрикантов озаботиться в данном случае о здоровьи рабочих. Объяснение такой небрежности находят в том, что спички должны быть предметом настолько дешевым, что всякое усовершенствование на фабрике в смысле, например, хорошей вентиляции, повлечет неминуемо за собою и неисчислимое удорожание спичек; на это надо остается лишь сказать, что разсуждая таким образом, забывают совершенно оценить цену рабочаго; если-же оценить ее даже в самую тонкую сумму, то спички окажутся предметом чрезвычайно дорогим для всего населения страны.

Существуетъ другая аллотропическая модификація фосфора - „красный фосфоръ" называемый иногда также „аморфнымъ", такъ какъ въ немъ не видно кристаллическаго сложенія. Это видоизмѣненіе фосфора образуется изъ отчасти тогда, когда обыкновенный фосфоръ находится долго подъ вліяніемъ свѣта; обыкновенно-же его получаютъ изъ обыкновеннаго фосфора нагрѣваніемъ послѣдняго въ теченіи долгаго времени до температуры, нѣсколько низшей температуры его кипѣнія (230-270°); причемъ операцію, очевидно, надо производить въ атмосферѣ, неподдерживающей горѣнія, напримѣръ въ азотѣ, углекислотѣ газѣ и т. п.

По свойствамъ своимъ красный фосфоръ рѣзко отличается отъ обыкновеннаго. Это есть порошкообразное, непрозрачное вещество краснобураго цвѣта, удѣльнаго вѣса 2,2, нерастворяющееся въ сѣрнистомъ углеродѣ и другихъ маслообразныхъ жидкостяхъ, неядовитое и обладающее гораздо меньшей химической энергіей въ сравненіи

съ обыкновеннымъ фосфоромъ. Такъ, обыкновенный фосфоръ на воздухѣ окисляется очень скоро, красный - же не окисляется вовсе при обыкновенной температурѣ отчего онъ и не свѣтится въ темнотѣ.
На причину разницы въ свойствахъ этихъ двухъ модификацій фосфора указываетъ намъ большая плотность краснаго фосфора (2,4) въ сравненіи съ плотностью фосфора обыкновеннаго (1,83): очевидно, здѣсь мы имѣемъ дѣло съ сжатіемъ уплотненія частицы. На это указываютъ намъ и термохимическія данныя, полученныя относительно горѣнія обоихъ видоизмѣненій фосфора въ кислородѣ. Хотя результатомъ этого горѣнія является одинъ и тотъ-же продуктъ для обоихъ видоизмѣненій, но количества развивающейся въ томъ и другомъ случаѣ теплоты различны: 1 гр. бѣлаго фосфора развиваетъ при этомъ горѣніи круглымъ числомъ 6000 малыхъ калорій, а 1 гр. краснаго - 5000 малыхъ калорій. Но если при горѣніи краснаго выдѣляется тепла на 1000 калорій менѣе противъ бѣлаго, то, слѣдо-

вательно, эти 1000 калорій были потрачены куда-либо раніе; это то тепло и было выдѣлено раньше при образованіи краснаго фосфора изъ бѣлаго, образованіи, происшедшемъ путемъ уплотненія частицы, т. е. соединеніемъ нѣсколькихъ частицъ бѣлаго фосфора въ одну частицу краснаго.

Есть и еще одно указаніе на то, что существованіе для фосфора различныхъ видоизмѣненій объясняется такъ-же, какъ и для серы, кислорода и т. п. различнымъ содержаніемъ атомовъ въ его частицѣ. Это — наблюдающаяся аномалія въ плотности паровъ фосфора, а именно: плотность его паровъ оказывается большей, чѣмъ-бы слѣдовало ожидать по его атомному вѣсу. Плотность эта по отношенію къ водороду = 62, что соотвѣтствуетъ частичному вѣсу 124, или, слѣдовательно частица паровъ фосфора содержитъ 4 атома (P_4).

Припомнимъ, что изслѣдованіе плотности паровъ серы привело насъ къ заключенію, что ея частицы до 700° состоятъ изъ 6 атомовъ, а

свыше 700° эти сложныя шестиатомныя частицы диссоціируютъ, распадаясь вновь на нормальныя двухатомныя. Для фосфора - газа не найдено еще такой температуры, при которой плотность его пара была-бы опять нормальной, т. е. соотвѣтствующей содержанію двухъ атомовъ въ его частицѣ плотность его паровъ при низкихъ и высокихъ температурахъ, сколько до сихъ поръ извѣстно, остается одна и та-же. Это указываетъ намъ на то, что атомы въ молекулѣ фосфора связаны прочнѣе, чѣмъ въ молекулѣ азота.

Въ химическомъ отношеніи фосфоръ является чрезвычайно энергичнымъ элементомъ. Энергія его особенно рѣзко проявляется въ его обыкновенномъ видоизмѣненіи. Обыкновенный фосфоръ соединяется прямо и весьма легко не только съ кислородомъ, но и съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ, сѣрою и съ нѣкоторыми металлами, напримѣръ съ Na, выдѣляя при этомъ значительное количество тепла. Воспламеняется обыкновенный фосфоръ крайне легко (60°), и на этой способ-

ности его легко воспламеняться основано его применение для производства спичек. Масса на концах обыкновенных фосфорных спичек заключает в себе обыкновенный фосфор, смешанный с веществами, легко отдающими свой кислород, напримѣръ, бертолетовой солью, перекисью свинца и т. п. Такая смѣсь наносится на концы спичекъ, а затѣмъ покрывается сверху слоемъ лака, для того, чтобы предохранить фосфоръ отъ дѣйствія воздуха. При тренiи спичкой о шероховатую поверхность масса эта нѣсколько разогрѣвается, и этого достаточно для того, чтобы фосфоръ воспламенился; дальнѣйшее - уже горѣніе поддерживается кислородомъ подмѣшанныхъ къ фосфору веществъ.

Другое видоизмѣненіе — красный фосфоръ обладаетъ гораздо меньшей энергіей. Красный фосфоръ, хотя и соединяется съ тѣми - же тѣлами какъ и обыкновенный, и образуетъ тѣ - же соединенія но реакціи эти бываютъ менѣе бурны, вслѣдствіе выдѣленія меньша-

го количества тепла, и требуютъ болѣе сильнаго первоначальнаго толчка. Напримѣръ, для того, чтобы красный фосфоръ загорѣлся, необходимо нагрѣваніе уже до 250°, да и воспламененіе-то при этомъ происходитъ потому, что красный фосфоръ превращается при этой температурѣ въ свое обыкновенное видоизмѣненіе. Ни меньшей энергіи краснаго фосфора въ сравненіи съ фосфоромъ обыкновеннымъ, а также ея его ядовитости, основано употребленіе его во многихъ случаяхъ, въ которыхъ обыкновенный фосфоръ неудобовоспламеримъ или опасенъ, напримѣръ для приготовленія такъ называемыхъ безопасныхъ (шведскихъ) спичекъ. Въ составъ головки этихъ спичекъ фосфоръ совершенно не входитъ, а берется смѣсь трехсѣрнистой сурьмы Sb_2S_3, бертолетовой соли $KClO_3$ 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 которую на-

нолится смѣсь краснаго фосфора съ трехсѣрнистою сурьмою Sb_2S_3, и обусловливается тѣмъ, что при нѣкоторомъ рядѣ частичекъ краснаго фосфора нагрѣваются, превращаются въ бѣлый фосфоръ, загораются и воспламеняютъ горючую массу головки спички.

Соединенія фосфора съ водородомъ.

Съ 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.

представляетъ изъ себя твердое вещество желтаго цвѣта, еще мало изслѣдованное.

Жидкій фосфористый водородъ PH_2.

есть безцвѣтная жидкость кипя-

щая при 30°, обладающая настолько сильным стремлением къ окисленію, что самовоспламеняется на воздухѣ. Свойствами этого соединенія фосфора объясняется существованіе такъ называемыхъ „блуждающихъ огней", т. е. тѣхъ перебѣгающихъ съ мѣста на мѣсто огней, которые замѣчаются иногда на болотахъ и кладбищахъ, лежащихъ въ болотистой мѣстности. Огни эти объясняются по всей вѣроятности воспламененіемъ паровъ PH_3, который образуется при нѣкоторыхъ условіяхъ изъ фосфористыхъ веществъ, содержащихся въ трупахъ и другихъ органическихъ тѣлахъ, находящихся подъ землею. Нужно много случайностей, чтобы пары PH_3 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 которой наполнены водою, а не воздухомъ.

есть изъ себя безцвѣтную прозрачную жидкость, съ весьма острымъ характернымъ запахомъ, удѣл. вѣса 1,61, кипящую при 78° 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 замѣну хлора этого соединенія водянымъ остаткомъ получается фосфористая кислота H_3PO_3

$$PCl_3 + 3H_2O = P(HO)^3 + 3HCl.$$

Трехъ-хлористый фосфоръ способенъ окисляться, хотя и весьма медленно кислородомъ, образуя „хлорокись фосфора $POCl_3$" — безцвѣтную жидкость, кипящую при 110°.

Пятихлористый фосфоръ PCl_5.

Пятихлористый фосфоръ представляетъ изъ себя бѣлое кристаллическое вещество, неплавящееся, а прямо возгоняющееся около 168°. Это послѣднее обстоятельство находитъ себѣ объясненіе въ томъ, что частица PCl_5 разлагается при этомъ на летучіе PCl_3 и Cl_2, что доказывается съ одной стороны изслѣдова-

ніями относительно плотности паровъ PCl_5, а съ другой стороны тѣмъ, что пары этого почти безцвѣтнаго тѣла окрашены въ зеленовато-желтый цвѣтъ, свойственный хлору.

Пятихлористый фосфоръ подобно трехлористому разлагается водою:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl;$$

причемъ по внѣшности онъ реагируетъ съ послѣдней еще сильнѣе, чѣмъ PCl_3; но это объясняется аггрегаціей пятихлористаго фосфора - порошкообразнаго тѣла, что, разумѣется, сильно вліяетъ на скорость хода реакціи.

Реакція разложенія пятихлористаго фосфора идетъ нѣсколько иначе при небольшомъ количествѣ воды, что имѣетъ, напримѣръ, мѣсто, когда PCl_5 стоитъ въ влажномъ воздухѣ въ неплотно закупоренной склянкѣ: при этомъ вмѣсто ортофосфорной кислоты получается — „хлоро-окись фосфора" или иначе: фосфорный окси-хлоридъ $POCl_3$

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

При избыткѣ-же воды эта хлорокись фосфора разлагается, образуя ортофосфорную кислоту.

Бромистыя и іоди=

Иодистыя соединенія фосфора.

Бромистыя и іодистыя соединенія фосфора очень сходны съ хлористыми соединеніями, но еще легче разлагаются и диссоціируютъ, чѣмъ послѣднія. Для полученія бромистыхъ соединеній фосфора берутъ растворы брома и фосфора въ сѣроуглеродѣ CS_2 и растворъ брома осторожно приливаютъ къ раствору фосфора, послѣ чего сѣроуглеродъ испаряютъ. Трехбромистый фосфоръ PBr_3 есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 175°, а пятибромистый фосфоръ PBr_5 – образуетъ желтоватые кристаллы, легко выдѣляющіе пары брома. Іодистыя соединенія получаются такъ же, какъ и бромистыя, только вмѣсто обыкновеннаго фосфора берется красный, чтобы избѣжать неравномѣрности хода реакціи и взрыва.

Трехіодистый фосфоръ" – есть твердое, кристаллическое тѣло краснаго цвѣта, сильно разлагающееся водою съ образованіемъ H_3PO_3 и $3HJ$ и при нагрѣваніи выдѣляющее пары іода съ образованіемъ „двуіодистаго фосфора PJ_2" –, являющагося также

въ видѣ кристалловъ краснаго цвѣта. Пятихлористаго фосфора неизвѣстно. Изъ хлористыхъ соединеній фосфора наиболѣе изученнымъ является пятихлористый фосфоръ PCl_5, представляющій собою безцвѣтный газъ съ нормальною плотностью.

Соединеніе фосфора съ кислородомъ.

Съ кислородомъ фосфоръ даетъ двѣ главныя степени окисленія: „фосфористый ангидридъ P_2O_3" и „фосфорный ангидридъ P_2O_5". Но извѣстно также еще промежуточное соединеніе, состава P_2O_4, мало изслѣдованное, и получающееся при сжиганіи фосфора въ медленной струѣ кислорода. Оба первые окисла соединяются чрезвычайно жадно съ водою, образуя гидраты. Для фосфористаго ангидрида извѣстенъ одинъ гидратъ PH_3O_3 — фосфористая кислота:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2PH_3O_3;$$

для фосфористаго же ангидрида извѣстны 3 гидрата, которые образуются присоединеніемъ къ нему различнаго числа частицъ воды. Такъ,

Газообразный фосфористый водородъ. PH_3.

представляетъ изъ себя соединеніе, подобное амміаку не только по составу, но и по многимъ свойствамъ. Это есть безцвѣтный газъ невоспламеняющійся на воздухѣ съ чесночнымъ запахомъ, крайне ядовитый. Сходство его съ амміакомъ, кромѣ сходства состава, видно и изъ того, что при накаливаніи онъ разлагается такъ-же легко, какъ и амміакъ, и съ нѣкоторыми кислотами способенъ слагаться въ соли, сходныя по кристаллическимъ и свойствамъ съ солями амміака. Напримѣръ, онъ способенъ соединяться съ іодоводородомъ:

$$PH_3 + HJ = PH_4J,$$

образуя соединеніе PH_4J, аналогичное съ іодистымъ аммоніемъ NH_4J, и называемое потому „іодистымъ фосфоніемъ".

Трехъ-водородистый фосфоръ PH_3 можетъ быть полученъ различными путями; самый удобный изъ нихъ это-дѣйствіе крѣпкаго раствора щелочи, напримѣръ, ѣдкаго кали KHO на обыкновенный фосфоръ при нагрѣваніи. При этомъ ѣдкое

кали KHO действует окисляющим образом на фосфор, давая фосфорноватистую кислоту H_3PO_2, которая с калием образует фосфорноватистокалиевую соль H_2KPO_2. Оставшиеся - же атомы водорода присоединяются к лишнему атому фосфора и образуют трех-водородистый фосфор, который и выделяется

$$3KHO + P_4 + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3.$$

Так как этой реакции идет одновременно и такая реакция:

$$2KOH + 3P + 2H_2O = 2PH_2KO_2 + PH_3,$$

при которой образуется жидкий фосфористый водород PH_2, то получающаяся при этом смесь газов PH_3 и PH_2, вследствие горючести PH_2, выходя из под воды на воздух сама собою воспламеняется, образуя красивые белые кольца фосфорной кислоты (чер. 43 - смот. лист 54.

$$PH_3 + O_4 = H_3PO_4.$$

Въ виду самовоспламеняемости получающейся смеси $PH_3 + PH_2$ операцию получения PH_3 необходимо вести так, чтобы внутри снаряда воздуха не было; для этого колбочку вместе с трубкою, отводящею газы, наполняют до верху раствором жидкого кали.

Кромѣ того, такъ какъ уносимые выдѣляющимся при этой реакціи газами кусочки фосфора, попадая въ трубку, застываютъ въ ней и препятствуютъ такимъ образомъ выходу газовъ, что можетъ обусловить собою взрывъ, то для того, чтобы избѣгать этого неудобства, трубку берутъ по возможности широкую, а конецъ ея погружаютъ въ воду, нагрѣтую выше точки плавленія фосфора.

Соединеніе фосфора съ галлоидами.

Съ галлоидами фосфоръ соединяется прямо и весьма энергично, выдѣляя большое количество тепла и свѣта, особенно съ хлоромъ и бромомъ; съ іодомъ-же фосфоръ не образуетъ такихъ высшихъ соединеній, какія даетъ съ этими послѣдними. Извѣстны слѣдующія соединенія фосфора съ галлоидами: PCl_3 и PCl_5, PBr_3 и PBr_5, PJ_3 и PJ_2 и наконецъ PF_5.

Всѣ эти соединенія сходны между собою по своимъ химическимъ свойствамъ; по состоянію-же агрегаціи они распредѣляются слѣдующимъ образомъ: низшія

соединения PCl_3 и PBr_3 представляютъ собою жидкости, высшія: PCl_5 и PBr_5 – твердыя тѣла, соединенія іода – твердыя тѣла и наконецъ соединеніе фтора – PFl_5 – газъ.

Хлористыя соединенія фосфора.

Хлористыя соединенія фосфора изъ всѣхъ галлоидныхъ соединеній его представляются наиболѣе важными по своему теоретическому и практическому значенію. Они имѣютъ большое приложеніе, почему и готовятся въ большихъ количествахъ прямо дѣйствіемъ свободнаго хлора на фосфоръ. При этомъ образованіе высшаго или низшаго хлористаго соединенія фосфора (PCl_3 или PCl_5) обусловливается относительными количествами хлора и фосфора: если есть избытокъ фосфора, то образуется всѣгда жидкій трехъ-хлористый фосфоръ PCl_3, а если есть избытокъ хлора, то происходитъ твердый пяти-хлористый фосфоръ PCl_5.

Трехъ-хлористый фосфоръ. PCl_3.

Трехъ хлористый фосфоръ представля-

при соединеніи P_2O_5 съ одною частицею воды образуется „метафосфорная кислота":

$$P_2O_5 + H_2O = 2PHO_3,$$

когда въ реакціи участвуютъ двѣ частицы воды, то получается „пирофосфорная" кислота:

$$P_2O_5 + 2H_2O = P_2H_4O_7,$$

и наконецъ при участіи трехъ частицъ воды результатомъ является „обыкновенная" или „ортофосфорная" кислота:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PH_3O_4,$$

которая и представляетъ собою нормальный и наиболѣе прочный гидратъ P_2O_5, въ который, присоединяя воду, легко переходятъ два другіе гидрата.

Извѣстно еще одно соединеніе, стоящее на ряду съ другими кислотами фосфора, это — „фосфорноватистая" кислота H_3PO_2; ангидридъ этой кислоты неизвѣстенъ, но по аналогіи съ азотомъ долженъ имѣть формулу P_2O.

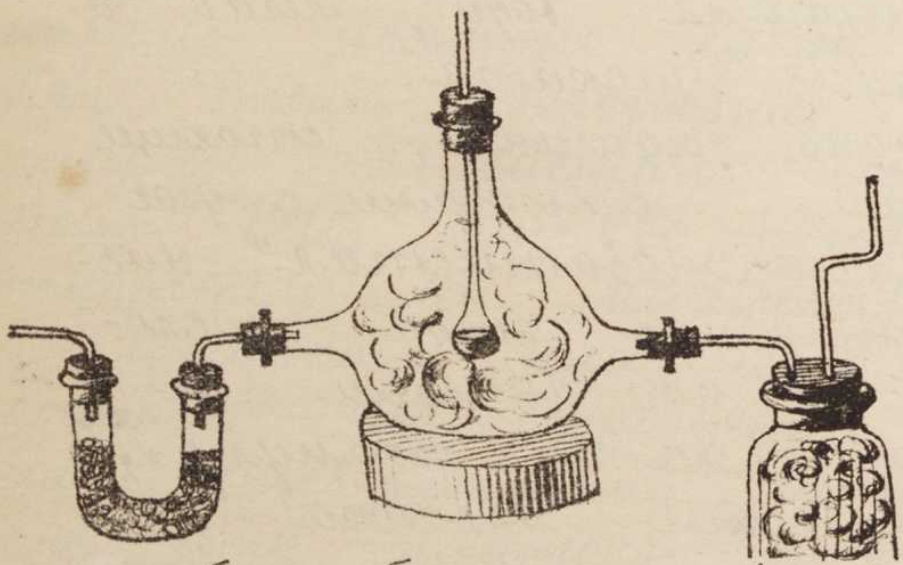
Всѣ названныя кислоты фосфора по своей основности распредѣляются слѣдующимъ образомъ: H_3PO_2 и HPO_3 — одноосновны, H_3PO_3 — двухъ-основна, H_3PO_4 — трехъ-основна, и наконецъ, $H_4P_2O_7$ — четырехъ-основна. О строеніи этихъ кислотъ смотр.

но судить по строению; нагримъръ, кислоты сѣросѣрноватистой, которое таково: $H-S-SO_2H$ / $H-S-O$.

Фосфорный ангидридъ. P_2O_5.

Фосфорный ангидридъ получается при горѣніи фосфора въ воздухѣ или кислородѣ. Приготовленіе его ведутъ обыкновенно слѣдующимъ образомъ: берутъ большой трехъ-горлый стеклянный балонъ (чер. 44), черезъ верхнее горло которого проведена широкая трубка, съ привѣшенными къ ней на платиновыхъ проволокахъ фарфоровыми тиглемъ. Черезъ

чер. 44.



трубку бросаютъ въ тигель куски фосфора и затѣмъ зажигаютъ ихъ, поднося къ нимъ раскаленной проволокой, причемъ фосфоръ сгораетъ въ фосфорный ангидридъ P_2O_5. Сухой воздухъ, необходимый для этого, вду-

вают въ бемлонъ помощью аспиратора черезъ одно боковое горло, а образующіяся бѣлые хлопья P_2O_5 уносятся токомъ воздуха черезъ другое въ рядъ вульфовыхъ склянокъ, гдѣ фосфорный ангидридъ и осаждается, образуя рыхлую бѣлоснѣжную массу.

Свойства. Фосфорный ангидридъ представляетъ собою весьма рыхлый, легкій бѣлый аморфный порошокъ, отличающійся весьма большимъ сродствомъ къ водѣ. Въ холодной водѣ онъ растворяется съ шипѣніемъ, вслѣдствіе выдѣленія большого количества тепла, причемъ пока вода еще холодная, то образуется низшій гидратъ – метафосфорная кислота HPO_3; но по мѣрѣ того, какъ вода нагрѣвается, метафосфорная кислота присоединяетъ еще воду и переходитъ уже въ нормальный гидратъ – орто-фосфорную кислоту H_3PO_4. Вообще при дѣйствіи воды на фосфорный ангидридъ, всегда первоначально въ растворѣ переходитъ кислота метафосфорная, и лишь при нагрѣваніи раствора или-же съ теченіемъ времени метафосфорная кислота переходитъ въ ортофосфорную.

Благодаря сильному сродству къ водѣ,

фосфорный ангидридъ находитъ себѣ примѣненіе, какъ очень сильное обезвоживающее средство. Онъ употребляется, напримѣръ, для осушиванія газовъ, и считается при этомъ лучшимъ агентомъ осушки, такъ какъ для полной осушки какого-либо газа необходимо послѣ пропусканія его черезъ пемзу, смоченную крѣпкой сѣрной кислотой, пропустить еще черезъ фосфорный ангидридъ. Сродство этого послѣдняго къ водѣ такъ велико, что онъ отнимаетъ воду не только примѣшанную механически, но и химически присоединенную; такъ 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 кислоты, причемъ эта послѣдняя берется сильно разбавленная, такъ какъ реакція съ крѣпкой азотной кислотой идетъ очень бурно. Получающійся при этомъ растворъ

H_3PO_4 испаряютъ и получаютъ ортофосфорную кислоту въ видѣ безцвѣтныхъ, прозрачныхъ кристалловъ, хорошо растворяющихся въ водѣ.

Свойства. Ортофосфорная кислота принадлежитъ къ числу кислотъ очень сильныхъ: такъ какъ она мало летуча и то лишь при очень высокихъ температурахъ, то при высокихъ температурахъ она считается сильнѣе сѣрной кислоты, которую, какъ болѣе летучую, она вытѣсняетъ изъ ея соединеній; при низкихъ же температурахъ эти двѣ кислоты считаются одинаковой силы. Ортофосфорная кислота трехъ-основна, даетъ, слѣдовательно, три ряда солей; Изъ солей самая обыкновенная — это фосфорнокислый натръ HNa_2PO_4 или такъ называемый „двуметаллическій" фосфорнокислый натръ. Соль эта является наиболѣе постоянной какъ въ растворахъ, такъ и въ твердомъ видѣ, примѣняется въ медицинѣ и въ лабораторной практикѣ, почему ее и готовятъ въ значительныхъ количествахъ насыщеніемъ раствора фосфорной кислоты углекислымъ натріемъ Na_2CO_3. Только 2 атома Н ортофос-

фосфорной кислоты способны замещаться при этомъ натріемъ изъ Na_2CO_3, почему и образуется кислая соль HNa_2PO_4. (Чтобы получить соль среднюю Na_3PO_4 надо дѣйствовать на HNa_2PO_4 ѣдкимъ натромъ $NaHO$). Изъ растворовъ эта соль получается зайтымъ въ видѣ кристалловъ $HNa_2PO_4 \cdot 10H_2O$, хорошо растворимыхъ въ водѣ.

Характерными солями для ортофосфорной кислоты являются двѣ соли. Изъ нихъ первая, такъ называемая „ортофосфорно-амміачно-магнезіальная" соль PO_4MgNH_4, представляетъ собою продуктъ замѣщенія въ орто-кислотѣ всѣхъ водородовъ двумя металлами сразу, магніемъ и аммоніемъ. Соль эта характерна потому, что при посредствѣ ея узнается присутствіе орто-кислоты, такъ какъ она въ водѣ нерастворима: при смѣшеніи напримѣръ, натровой соли HNa_2PO_4 съ амміакомъ NH_3 и какою-либо солью магнія получается бѣлый кристаллическій осадокъ PO_4MgNH_4.

Другая соль, получаемая взаимодѣйствіемъ орто-кислоты или ея солей съ

азотно-кислым серебром $AgNO_3$, есть „фосфорно-кислое серебро Ag_3PO_4". Соль эта является въ видѣ желтаго осадка и съ помощью ея отличаютъ при качественномъ анализѣ орто-фосфорную кислоту отъ пиро- и мета-кислотъ, которыя съ $AgNO_3$ даютъ осадки „бѣлаго" цвѣта.

Орто-фосфорная кислота неядовита и находитъ себѣ примѣненіе въ медицинѣ и въ фотографіи.

Пиро-фосфорная кислота. $H_4P_2O_7$.

Эта кислота образуется при нагрѣваніи ортофосфорной кислоты до 270°:

$$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7.$$

Свойства. Пиро-фосфорная кислота четырехъ-основна. Соли ея являются болѣе прочными, чѣмъ она сама и не измѣняются при кипяченіи ихъ растворовъ. Характерною солью для этой кислоты служитъ ея серебряная соль $Ag_4P_2O_7$, являющаяся въ видѣ бѣлаго осадка и дающая возможность, какъ мы уже говорили, отличить при качественномъ анализѣ пиро и орто-кислоты.

Мета-фосфорная кислота. HPO_3.

Мета-фосфорная кислота получается прокаливанием пиро- и орто-кислоты при температуре выше 270°:

$$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$$

Свойства. Эта кислота получается въ видѣ стекловидной сплавленной массы, почему и носитъ въ просторѣчіи названіе „стекловидной". Она одноосновна и въ солях своихъ, какъ и пиро-кислота 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-все этой кислоты „свертывать яичный бѣлокъ" рѣзко отличаетъ ее отъ кислотъ пиро- и орто-, которыя этого дѣйствія на бѣлокъ не производятъ.

Фосфористый ангидридъ. P_2O_5.

Фосфористый ангидридъ образуется при горѣніи фосфора при недостаточномъ

достигнуть воздуха. По внѣшнему виду онъ очень сходенъ съ P_2O_5; это - бѣлый аморфный порошокъ, расплывающійся на воздухѣ и легко растворяющійся въ водѣ съ выдѣленіемъ тепла (меньшимъ, чѣмъ при раствореніи P_2O_5), причемъ образуется кислота - „фосфористая кислота" H_3PO_3

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Фосфористая кислота. H_3PO_3.

Получается обыкновенно изъ треххлористаго фосфора PCl_3 разложеніемъ его водою

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl;$$

при этомъ въ растворѣ получаются двѣ кислоты: H_3PO_3 и HCl, но раздѣлить ихъ очень легко, пользуясь тѣмъ, что H_3PO_3 очень мало летуча.

Свойства. При выпариваніи сгущенныхъ растворовъ фосфористой кислоты, она получается въ видѣ кристалловъ, притягивающихъ изъ воздуха влагу и легко расплывающихся. Кислота эта очень непрочна и при нагрѣваніи легко переходитъ въ орто-кислоту.

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

По всей вероятности это разложение идетъ и при обыкновенной температурѣ, такъ какъ всегда фосфористая кислота издаетъ характерный запахъ PH_3. Фосфористая кислота - двухъ-основна и предѣлами насыщенія ея основаніями являются соли типа Na_2HPO_3

Фосфорноватистая кислота. H_3PO_2.

Соль этой кислоты образуется, какъ побочный продуктъ, при добываніи PH_3, т.е. при кипяченіи раствора щелочи KHO съ фосфоромъ. Но для полученія свободной фосфорноватистой кислоты обыкновенно берутъ не KHO, а другое основаніе - гидратъ окиси барія $Ba(HO)_2$. Изъ получающейся при этомъ баритовой соли фосфорноватистой кислоты удобно уже получить свободную кислоту дѣйствіемъ H_2SO_4, образующей съ Ba нерастворимую соль $BaSO_4$, которую, слѣдовательно, легко отдѣлить фильтрованіемъ.

Свойства: Фосфорноватистая кислота очень непрочна и при нагрѣваніи переходитъ въ орто-кислоту:

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Стремленіе ея къ переходу въ орто-кисло-

ту настолько сильно, что она отнимает кислород у многих от , почему и есть по своим свойствам сильный восстановитель. Она одноосновна; соли ея очень непрочны и в водном растворе легко переходят в соли ортокислоты.

Мышьяк. As = 75.

Мышьяк встречается в природе редко в свободном состоянии; чаще всего он является в виде соединений с металлами и серою, образуя минералы: „реальгар As_2S_2", „аурипигмент As_2S_3", „мышьяковистый колчедан" FeAsS и др. Встречается также мышьяк и в виде своего кислороднаго соединения As_2O_3, а также, впрочем 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.

Добывание. Для добывания свободнаго мышьяка чаще всего употребляется мышьяковистый колчедан FeAsS, который для этой цели подвергают накаливанию в ретортах без доступа воздуха. При этом FeAsS разлагается:

$$FeAsS = FeS + As.$$

и изъ продуктовъ разложенія As_2S_3 какъ тѣло нелетучее остается въ ретортѣ, а As, какъ тѣло летучее обращается въ пары и осѣдаетъ на стѣнкахъ пріемника въ видѣ землистаго сѣраго и не блестящаго порошка. Въ такомъ видѣ онъ содержитъ еще нѣкоторыя примѣси (мышьяковистый ангидридъ, сѣрнистый мышьякъ и др.), отъ которыхъ его и освобождаютъ вторичной возгонкой.

Свойства. Очищенный вторичной возгонкой мышьякъ является въ видѣ листоватой массы сѣраго стальнаго цвѣта, съ сильнымъ металлическимъ блескомъ, уд. вѣса 5,6. Онъ не прозраченъ ни для свѣта ни для теплоты. Онъ легко и прямо возгоняется, давая при медленномъ охлажденіи ромбоэдрическіе кристаллы. Относительно плотности его паровъ наблюдается такая же аномалія какъ и относительно паровъ фосфора. Плотность его паровъ = 150, такъ что частица его состоитъ изъ четырехъ атомовъ As_4. На воздухѣ As даже при обыкновенной температурѣ весьма медленно окисляется, теряетъ свой блескъ, покрываясь слоемъ низшей степени окисленія. При накаливаніи это окисленіе совершается довольно легко, причемъ мышьякъ горитъ голубоватымъ пламенемъ, образуя бѣлый

дымъ мышьяковистаго ангидрида As_2O_3 и распространяя характерный чесночный запахъ.

Соединенія мышьяка съ кислородомъ.

Для мышьяка, какъ и для фосфора извѣстны двѣ степени окисленія: „мышьяковистый ангидридъ" As_2O_3 и „мышьяковый ангидридъ - As_2O_5". Гидрата, соотвѣтствующаго первой степени окисленія, именно „мышьяковой кислоты H_3AsO_3" въ свободномъ состояніи не получено; хотя соли ея, напримѣръ Na_3AsO_3, и являются достаточно прочными. Высшая-же степень окисленія As_2O_5, подобно P_2O_5, даетъ три гидрата, изъ которыхъ самый прочный и лучше всего изслѣдованный соотвѣтствуетъ орто-фосфорной кислотѣ; это „мышьяковая" кислота H_3AsO_4.

Мышьяковистый ангидридъ As_2O_3.

Мышьяковистый ангидридъ есть самое обыкновенное соединеніе мышьяка, часто встрѣчающееся въ обыденной жизни и извѣстное въ общежитіи подъ названіемъ „бѣлаго мышьяка" или просто „мышьяка". Получается онъ при обжиганіи т. е.

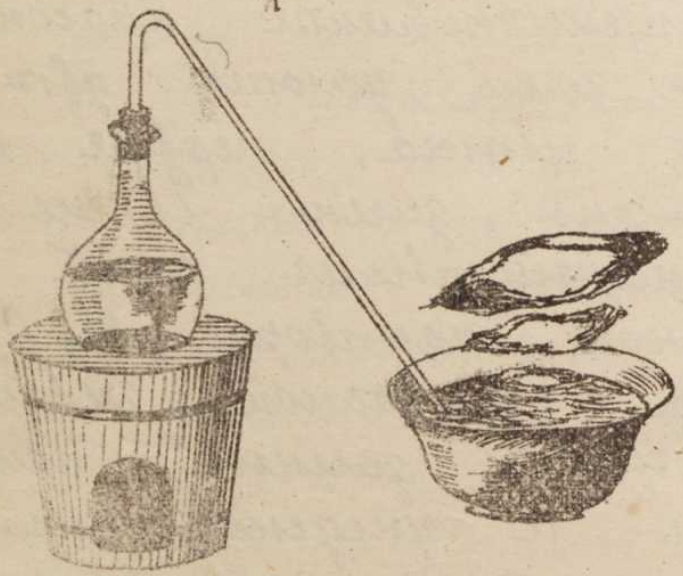
при прокаливании при доступе воздуха мышьяковистого колчедана $FeAs_2$, причем сера и мышьяк переходят в окислы As_2O_3 и SO_2 — тогда летучие, а железо — в нелетучее соединение — окись железа Fe_2O_3. Въ смѣси съ SO_2 и съ продуктами горѣнія топлива мышьяковистый ангидридъ проходитъ чрезъ тѣ трубы, которыми выпариваются образующіяся при обжиганіи газы, и на холодныхъ частяхъ этихъ трубъ и осаждается въ видѣ бѣлаго налета. Для очищенія его подвергаютъ вторичной перегонкѣ, и тогда онъ получается въ видѣ прозрачной стекловидной массы, называемой „мышьяковистымъ стекломъ".

Свойства. Сырецъ-приготовленный мышьяковистый ангидридъ представляетъ собою безцвѣтную, прозрачную стекловидную массу аморфнаго строенія, уд. вѣса 3,78. Съ теченіемъ-же времени эта стекловидная масса становится непрозрачной, бѣлѣетъ, претерпѣваетъ какое-то внутреннее измѣненіе, состоящее по всей вѣроятности въ кристаллизаціи и тогда принимаетъ видъ фосфора. При нагрѣваніи As_2O_3 возгоняется, не плавясь. Плотность его пара = 193, что указываетъ на удвоенную частичную фор-

мулу As_4O_6 и что, по всей вероятности, связано съ тѣмъ, что частица свободнаго мышьяка содержитъ 4 атома: As_4. Мышьяковистый ангидридъ мало растворимъ въ холодной водѣ. Растворъ его имѣетъ сладковатый металлическій вкусъ, обладаетъ слабокислой реакціей, съ основаніями даетъ соли типа Na_3AsO_3. Поэтому въ растворѣ As_2O_3 предполагаютъ существованіе мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, которая, судя по ея солямъ, трехосновна, чѣмъ она и отличается отъ ортофосфорной кислоты, въ которой только два атома H могутъ быть замѣщены металлами. Въ свободномъ состояніи мышьяковистая кислота не получена, такъ какъ при испареніи раствора изъ него вновь выдѣляется As_2O_3. Соли мышьяковистой кислоты находятъ себѣ примѣненіе въ техникѣ для приготовленія красокъ. Такъ, медныя ея соли даютъ двѣ краски ярко-зеленаго цвѣта; первая извѣстна подъ названіемъ „зелени Шееле" и получается взаимодѣйствіемъ солей окиси мѣди и щелочного раствора As_2O_3; въ образованіи второй называемой „швейнфуртской" или „вѣнской зеленью", принимаетъ участіе еще и уксусная кислота. Недостатокъ этихъ красокъ, заставляющій

го возможности избѣгать ихъ употребленія, это ихъ ядовитость, какъ вообще ядовитость всѣхъ соединеній мышьяка. Кромѣ того, что эти краски, будучи нанесены, напримѣръ, на матерію, на обои, даютъ ядовитую пыль, они въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ давать и испаренія, состоящія изъ ядовитыхъ газообразныхъ соединеній мышьяка, напримѣръ, изъ весьма ядовитаго мышьяковистаго водорода $As H_3$. Напримѣръ, замѣчено, что комната, оклеенная обоями, содержащими мышьяковыя краски, производитъ вредное дѣйствіе на находящихся въ ней лицъ: производитъ головныя боли, лихорадочное состояніе. Это вредное дѣйствіе обоихъ находитъ себѣ объясненіе въ слѣдующемъ: обои приготовляются къ стѣнамъ чаще всего крахмальнымъ клейстеромъ со стеклярнымъ лакомъ, веществами, весьма легко поддающимися гніенію. Гніеніе есть цѣлый рядъ, состоящій въ окисленіи, или

черт. 43.



въ раскисленіи, процессъ, идущій крайне энергично. При возстановительномъ - все процессъ выдѣляется H, который, находясь въ состояніи выдѣленія и приходя въ соприкосновеніе съ красками, содержащими As, образуетъ ядовитый AsH_3, который и отравляетъ атмосферу комнаты. Мышьяковистый ангидридъ As_2O_3 является однимъ изъ сильнѣйшихъ ядовъ, почему онъ и употребляется для уничтоженія различныхъ вредныхъ усвоенныхъ - мышей, крысъ. О степени его ядовитости можно судить изъ - слѣдующихъ цыфръ: пріемъ его въ количествѣ отъ 0,1 до 0,25 грана производитъ на человѣка сильное болѣзненное дѣйствіе, но не смертеленъ; пріемъ отъ 1 до 2 грань причиняетъ смерть, если вскорѣ не было дано противоядіе; пріемъ въ 4–5 гранъ безусловно смертеленъ и никакое противоядіе уже не дѣйствительно. Замѣчательно, что можно пріучить свой организмъ къ мышьяку настолько, что уже большія пріемы его не будутъ приносить вреда. Такъ, на Гарцѣ (въ Штиріи), мѣстности богатой мышьяковыми рудами, горные рабочіе употребляютъ пріемы мышьяка съ цѣлью придать себѣ силы, что-

бы облегчить трудность хождения по горамъ, и организмъ ихъ настолько привыкаетъ къ мышьяку, что выноситъ въ одинъ разъ ту дозу, которая для обыкновеннаго человѣка считается безусловно смертельной. Благотворное вліяніе мышьяка на организмъ человѣка признается и въ медицинѣ, гдѣ мышьяковистый ангидридъ и нѣкоторыя его соли и препараты, разумѣется, въ очень малыхъ количествахъ.

Мышьяковый ангидридъ As_2O_5.

Мышьяковый ангидридъ получается прокаливаніемъ мышьяковой кислоты до красно-малиноваго жара

$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O,$$

но накаливаніе это слѣдуетъ вести осторожно, такъ какъ получающійся As_2O_5 при ярко-красномъ каленіи разлагается на кислородъ и As_2O_3.

Мышьяковый ангидридъ представляетъ собою аморфную массу, почти совсѣмъ нерастворимую въ водѣ и расплывающуюся на воздухѣ, вслѣдствіе поглощенія влаги и образованія гидрата H_3AsO_4.

Мышьяковая кислота. H_3AsO_4.

Мышьяковая кислота образуется при окислении мышьяковистаго ангидрида азотною кислотою. Она аналогична кислоте ортофосфорной и во многомъ очень сходна съ послѣдней; такъ, она такъже трехъ-основна и такъже образуетъ три рода солей, совершенно сходныхъ съ тѣми родами солей кислоты ортофосфорной; для нея такъже характерными являются двѣ соли: мышьяково-кислое серебро Ag_3AsO_4, дающее желтый осадокъ и двойная соль $MgNH_4AsO_4$. Въ виду этого при анализѣ очень трудно было-бы отличить кислоту мышьяковую отъ ортофосфорной, если-бы этому не помогало то обстоятельство, что при дѣйствіи H_2S мышьякъ въ видѣ сѣрнистаго мышьяка попадаетъ въ металлы, а фосфоръ - остается въ металлоидахъ. — Мышьяковая кислота такъже ядовита, но значительно менѣе, чѣмъ As_2O_3 и его соединенія.

Соединенія мышьяка съ водородомъ.

Съ водородомъ мышьякъ образуетъ не три соединенія, какъ фосфоръ, а только одно — „мышьяковистый водородъ AsH_3" сходное во многихъ отношеніяхъ съ газо-

образным фосфористым водородом PH_3, но и отличающійся также отъ него совершеннымъ отсутствіемъ признаковъ основанія. Такое постепенное измѣненіе свойствъ соединеній этой группы съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ входящихъ въ эту группу элементовъ, видно изъ слѣдующаго сравненія: NH_3 – вещество съ сильными основными свойствами, въ PH_3 эта основность уже частью утрачена, въ AsH_3 — она утрачена почти совсѣмъ (напримѣръ, въ AsH_3 совершенно нѣтъ способности соединяться съ кислотами, и эта способность наблюдается лишь въ такихъ соединеніяхъ мышьяка, которыя получаются черезъ замѣну H углеводородными группами, напримѣръ, въ соединеніи $As(CH_3)_3$; для сурмянистаго водорода SbH_3 и эти послѣднія соединенія обладаютъ уже гораздо меньшими основными свойствами.

Такое-же постепенное измѣненіе свойствъ съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ замѣчается и относительно прочности этихъ соединеній: NH_3 – нѣчто довольно прочное, PH_3 – разлагается гораздо легче, а AsH_3 и SbH_3 – разлагаются очень легко.

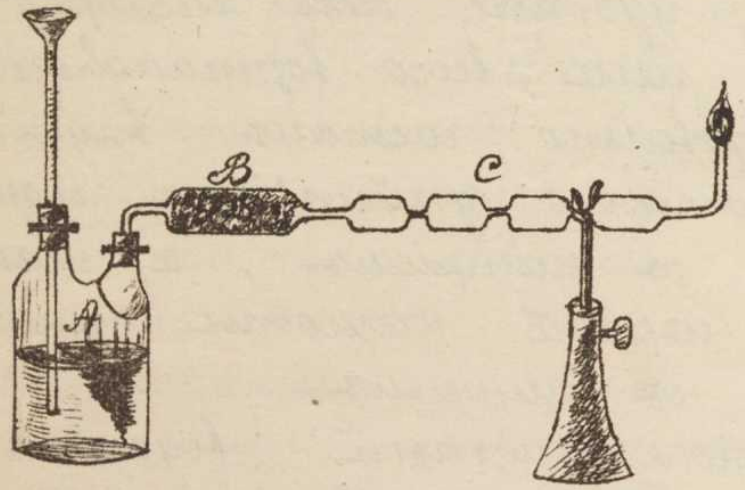
Мышьяковистый водородъ AsH_3.

Мышьяковистый водород образуется всегда, когда водород в состоянии выделения приходит в соприкосновение с мышьяком, так что для получения его, достаточно в сосуд для добывания H, где находятся Zn и H_2SO_4, внести какое-бы то ни было соединение мышьяка, удобнее всего кислородное соединение, как легче всего возстановляемое водородом. В довольно чистом виде AsH_3 получают обыкновенно действием воды на сплав мышьяка с натрием, а также при действии серной кислоты на сплав мышьяка с цинком.

Свойства. Мышьяковистый водород представляет собою бесцветный газ, сгущающийся при (-40°) в жидкость, мало растворимый в воде обладающий характерным чесночным запахом и чрезвычайно ядовитый. Он очень не прочен и при накаливании до 230° легко разлагается на металлический мышьяк и водород, а потому, если пропускать его через накаленную трубку, то металлический As отлагается в виде блестящего зеркального слоя тотчас-же за тем местом трубки, которое было накалено. Эта реакция настолько чувствительна, что дает возможность открывать наименьшее количество мышьяка чем и пользуются в

судебно-медицинскихъ изслѣдованіяхъ въ случаѣ отравы. Употребляемый при этомъ приборъ, носящій названіе „прибора Марша", состоитъ (чер. 45) изъ снаряда A для добыванія H, осушительной трубки B съ $CaCl_2$ и длинной смѣсью съуженной трубки изъ тугоплавкаго стекла C. Въ сосудъ A вносятъ Zn и H_2SO_4, а затѣмъ, когда

Чер. 45.



H начнетъ уже выдѣляться прибавляютъ раствора какого-либо кислороднаго соединенія мышьяка, напримѣръ, мышьяковистой кислоты или Na_2HAsO_4, результатомъ чего является выдѣленіе AsH_3, смѣшаннаго съ значительнымъ количествомъ H. Если нагрѣвать трубку C въ какомъ-нибудь мѣстѣ, то проходящій черезъ это мѣсто AsH_3 будетъ разлагаться, и частицы As осядутъ въ ближайшемъ съуженіи трубки, образуя зеркальный налетъ. Этотъ налетъ, состоящій изъ металлическаго As, можно нагрѣваніемъ перегонять въ трубкѣ съ мѣста на мѣсто, и это составляетъ существенное отличіе налета AsH_3 отъ

налета, давшаго сурьмянистымъ водороду, который точно такъже 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 его внести какой-либо холодный предметъ, напримѣръ, фарфоровое блюдечко, то As на этомъ послѣднемъ также дастъ зеркальное пятно. — Легкость образованія AsH_3 въ связи съ только-что описанными его свойствами и обусловливаютъ 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, такъ какъ обыкновенно H_2SO_4 и Zn содержатъ примѣси мышьяка.

Соединенія мышьяка со сѣрою.

Съ сѣрою As дастъ три соединенія As_2S_2, As_2S_3 и As_2S_5, изъ которыхъ два

последнія соотвѣтствуютъ двумъ окисламъ As, а для перваго соотвѣтствующаго кислороднаго соединенія неизвѣстно. Первыя два изъ этихъ тѣлъ могутъ быть получены прямымъ соединеніемъ мышьяка съ сѣрою, а именно сплавленіемъ ихъ въ соотвѣтствующихъ пропорціяхъ.

Двусѣрнистый мышьякъ. As_2S_2

встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „реальгара", образующаго кристаллы бураго цвѣта, переходящаго въ ярко-оранжевый, если кристаллы эти истереть въ порошокъ. Употребляется As_2S_2, какъ краска, а также идетъ на приготовленіе сигнальныхъ и фейерверочныхъ огней.

Трехъ-сѣрнистый мышьякъ. As_2S_3

встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „аурипигмента", образующаго кристаллы ярко-желтаго цвѣта. Искусственно получается въ видѣ лимонно-желтаго осадка при дѣйствіи H_2S на какія-либо растворимыя соединенія мышьяка; но необходимо замѣтить, что осадокъ As_2S_3 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 растворимъ ни въ водѣ, ни въ слабыхъ кислотахъ. но онъ легко растворяется въ щелочахъ.

Пати-сѣрнистый мышьякъ. As_2S_5.

въ природѣ не встрѣчается; искусственно же получается въ видѣ свѣтло-желтаго осадка при разложеніи кислотами сульфосолей, соотвѣтствующихъ мышьяковой кислотѣ. —

Всѣ эти соединенія As съ S отличаются тѣмъ, что они совершенно нерастворимы въ водѣ и слабыхъ кислотахъ, но легко растворяются въ щелочахъ, особенно въ сѣрнистыхъ, напримѣръ, въ сѣрнистомъ аммоніи $(NH_4)_2S$. При этомъ раствореніи получаются такъ называемыя „сульфосоли", т. е. тѣла, происходящія изъ обыкновенныхъ солей черезъ замѣщеніе въ нихъ кислорода его аналогомъ сѣрою, напримѣръ, K_3AsS_3.

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Подобныя-же сульфосоли существуютъ и для мышьяковой кислоты. Если взять растворъ Na_3AsO_4 и пропускать черезъ него H_2S, то происходитъ реакція двойного обмѣна:

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = 4H_2O + Na_3AsS_4,$$

результатомъ чего является сульфосоль мышьяковой кислоты Na_3AsS_4. Повидимому, если прилить къ раствору Na_3AsS_4 какой-либо кислоты, напримѣръ, HCl, то должна была-бы получиться свободная сульфокислота H_3AsS_4, но она очень непрочна и тотчасъ-же распадается на H_2S и As.

Соединенія мышьяка съ галлоидами.

Мышьякъ подобно фосфору прямо соединяется со всѣми галлоидами, но даетъ соединенія только типа $AsCl_3$. Эти соединенія мышьяка аналогичны соотвѣтствующимъ фосфорнымъ соединеніямъ, также дымятъ на воздухѣ и разлагаются водою. „Треххлористый мышьякъ $AsCl_3$ представляетъ собою безцвѣтную маслянистую жидкость, чрезвычайно ядовитую. „Трехбромистый $As-AsBr_3$ и „трехіодистый мышьякъ – AsI_3" – оба тѣла твердыя, а „трех-фтористый мышьякъ AsF_3" – безцвѣтная жидкость.

Сурьма. Sb=122.

Въ природѣ сурьма встрѣчается преимущественно въ видѣ минерала „сурьмянаго блеска", представляющаго собою сѣрнис-

тую сурьму Sb_2S_3. Изъ сурьмянаго блеска и добываютъ обыкновенно металлическую сурьму, для чего поступаютъ двоякимъ образомъ. – Или измельченную руду сплавляютъ при высокой температурѣ съ желѣзомъ, причемъ желѣзо отнимаетъ сѣру:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS,$$

а образующееся сѣрнистое желѣзо FeS въ видѣ шлака всплываетъ на верхъ, такъ что его не трудно удалить; или-же руду сначала обжигаютъ на воздухѣ, причемъ сѣра выгораетъ, а сурьма переходитъ въ окись сурьмы Sb_2O_3, а затѣмъ образовавшуюся окись сурьмы Sb_2O_3 прокаливаютъ съ углемъ, который и возстановляетъ ее въ металлическую сурьму.

$$2Sb_2O_3 + 3C = 4Sb + 3CO_2.$$

Свойства. Сурьма по внѣшнему виду и по характеру своихъ соединеній еще болѣе, чѣмъ As приближается къ металламъ. Она представляетъ собою металлъ синевато-бѣлаго цвѣта съ сильнымъ блескомъ, кристаллизующійся въ правильной системѣ, очень хрупкій, такъ что легко превращается въ порошокъ; уд. вѣсъ ея = 6,7. Плавится на при краснокаломъ жарѣ и при бѣломъ каленіи улетучивается. При обыкновенной температурѣ на воздухѣ

она не окисляется, но накаленная, горитъ, превращаясь въ окись сурьмы Sb_2O_3. Подобно P и As сурьма прямо соединяется съ галлоидами. Разведенныя кислоты, HCl и H_2SO_4, на нее не дѣйствуютъ, азотная кислота дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ, но такъ какъ получающаяся при этомъ окись сурьмы, какъ вещество не основное, не способна соединяться съ кислотой и давать растворимую соль, то дѣйствіе HNO_3 на Sb ограничивается тѣмъ, что Sb въ ней разъѣдается въ бѣлый порошокъ. Металлическая сурьма употребляется въ практикѣ для приготовленія различныхъ сплавовъ, для придания металламъ жесткости. Изъ этихъ сплавовъ важнѣйшимъ является „типографскій металлъ" (ок. 15ч. Sb на 85ч. Pb), употребляемый для отливки шрифтовъ; онъ легкоплавокъ, хорошо отливается, что зависитъ отъ свойствъ свинца, и достаточно твердъ, что зависитъ отъ примѣси сурьмы.

Соединенія сурьмы съ кислородомъ.

Съ кислородомъ сурьма даетъ соединенія,

аналогичныя соединеніямъ P и As, именно: „окись сурьмы Sb_2O_3" и „сурьмяный ангидридъ Sb_2O_5". Въ этихъ соединеніяхъ ясно обнаруживается переходный характеръ сурьмы, зависящій отъ ея большого атомнаго вѣса; такъ низшій окиселъ не имѣетъ ясно выраженнаго ни основнаго, ни кислотнаго характера, высшій - уже обнаруживаетъ уже ясно кислотный характеръ. - Кромѣ этихъ двухъ кислородныхъ соединеній сурьма имѣетъ еще одинъ промежуточный окиселъ - Sb_2O_4, который можно разсматривать, какъ соединеніе высшаго окисла съ низшимъ.

Окись сурьмы. Sb_2O_3.

Окись сурьмы получается при горѣніи металлической Sb на воздухѣ, а также при разложеніи трехлористой сурьмы Sb_2Cl_3 углекислыми щелочами.

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, $KH_5C_4O_6 = C_4H_4O_4(OH)(OK)$, извѣстной подъ названіемъ „виннаго камня". Въ послѣднемъ случаѣ раствореніе

происходить вследствіе образованія двойной соли, черезъ замѣщеніе сурьмой водорода свободнаго водного остатка въ винномъ камнѣ. Но замѣчательно, что Н здѣсь замѣщается не прямо сурьмой, какъ-бы слѣдовало ожидать, а одноатомной группой SbO, называемой „стибилоль"

$$2KHC_4O_6 + Sb_2O_3 = 2KH_4(SbO)C_4O_6 + H_2O.$$

„Рвотный камень" представляетъ собою соль, легко растворимую въ водѣ, хорошо кристаллизующуюся и обладающую способностью возбуждать рвоту, почему она и употребляется въ медицинѣ.

Сурьмяный ангидридъ Sb_2O_5.

Сурьмяный ангидридъ получается изъ его гидрата $SbHO_3$, который при нагрѣваніи до начала краснаго каленія теряетъ воду и даетъ Sb_2O_5 – желтоватую аморфную массу, уд. вѣса 6,5. Для Sb_2O_5 извѣстны два гидрата, причемъ замѣчательнымъ для Sb является тотъ ерактъ; что гидрата, соотвѣтствующаго самому обыкновенному гидрату для P – ортофосфорной кислоты, для Sb – неизвѣстно; т.е. такой гидратъ повидимому есть, но онъ весьма неустоиченъ и въ видѣ солей не существуетъ. „Метасурьмяная кислота $HSbO_3$" полу-

гается при окислении сурьмы или окиси сурьмы азотною кислотою и представляетъ собою бѣлый аморфный порошокъ, нерастворимый въ водѣ. $HSbO_3$ есть слабая одноосновная кислота, образующая трудно-растворимыя соли.

„Пиро-сурьмяная кислота" – $H_4Sb_2O_7$ получается при разложеніи пятихлористой сурьмы водою въ видѣ бѣлаго нерастворимаго въ водѣ порошка $H_4Sb_2O_7$ – четырехъ-основна; способъ образованія ея солей весьма замѣчателенъ 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 пиросурьмяной кислоты. Изъ солей этой кислоты весьма важна кислая пиросурьмяно-натровая соль – $Na_2H_2Sb_2O_7$, представляющая собою бѣлый кристаллическій порошокъ, нерастворимый въ водѣ. Соль эта замѣчательна тѣмъ, что она есть почти единственная нерастворимая соль натрія, почему она имѣетъ важное значеніе въ качественномъ анализѣ, какъ реактивъ на Na.

„Промежуточный окисель Sb_2O_4 – получается при прокаливаніи окиси сурь-

мы Sb_2O_3 на воздухѣ, а также при нагрѣваніи сурьмяной кислоты, которая при этомъ теряетъ воду и кислородъ и даетъ Sb_2O_4 въ видѣ бѣлаго порошка, уд. вѣсъ = 6,7.

Соединенія сурьмы съ водородомъ.

Съ водородомъ сурьма даетъ одно соединеніе - „сурьмянистый водородъ SbH_3", образующееся при тѣхъ-же условіяхъ какъ и мышьяковистый водородъ AsH_3, и чрезвычайно сходное съ послѣднимъ по своимъ свойствамъ. Смѣсь его съ водородомъ также горитъ бѣловато-голубоватымъ пламенемъ, разлагается при нагрѣваніи и даетъ зеркальныя налеты, отличающіеся отъ мышьяковыхъ налетовъ болѣе черными цвѣтомъ и значительно меньшею летучестью.

Соединенія сурьмы съ галоидами.

Сурьма прямо соединяется со всѣми галоидами, образуя съ хлоромъ и фторомъ по два соединенія $SbCl_3$, $SbCl_5$ и SbH_3, SbH_5, а съ бромомъ и іодомъ по

одному — $SbBr_3$ и SbJ_3. Важнейшими изъ этихъ галоидныхъ соединеній являются соединенія хлористыя.

„Трехъ-хлористая сурьма $SbCl_3$" получается при пропусканіи медленной струи хлора черезъ порошокъ сурьмы.

Она представляетъ собою кристаллическое вещество, плавящееся при 72° и перегоняющееся при 223°. На воздухѣ она дымитъ, притягиваетъ влагу и разлагается водою. Но здѣсь разложеніе не идетъ такъ далеко, какъ разложеніе PCl_3; т. е. не наблюдается реакція:

$$SbCl_3 + 3H_2O = SbO_3H_3 + 3HCl.$$

Трехъ-хлористая-же сурьма $SbCl_3$ не выдѣляетъ всего хлора въ видѣ HCl, а получается: бѣлый осадокъ такъ называемаго „альгаротова порошка"

$$SbCl_3 + H_2O = 2HCl + SbOCl.$$

Составъ альгаротова порошка измѣнчивъ и зависитъ отъ относительнаго количества воды; но вообще онъ представляетъ соединеніе хлорокиси сурьмы $SbOCl$ и окиси сурьмы Sb_2O_3 въ различныхъ пропорціяхъ.

„Пятихлористая сурьма $SbCl_5$" 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 пятихлористая сурьма 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, аналогичныя по свойствамъ съ сѣрнистыми соединеніями мышьяка; такъ, подобно послѣднимъ, они растворяются въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя сульфосоли, разрушающіяся подъ дѣйствіемъ кислотъ.

„Трехсѣрнистая сурьма Sb_2S_3" встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „сурьмянаго блеска" темносѣраго цвѣта. Искусственно получается пропусканіемъ H_2S въ растворъ соли окиси сурьмы, напримѣръ $SbCl_3$, въ присутствіи свободной кислоты, и въ такомъ случаѣ представляетъ собою оранжевый аморфный порошокъ. Такая разница въ цвѣтѣ природной и искусственно-полученной Sb_2S_3 зависитъ, очевидно, отъ различной степени раздѣленности матеріи

рій, и если искусственно - полученную Sb_2S_3 сплавить, то получится серая масса, вполнѣ сходная съ природной рудой.

Трехсѣрнистая сурьма нерастворяется ни въ водѣ, ни въ слабыхъ кислотахъ, но растворяется при нагрѣваніи въ крѣпкой HCl, а также особенно хорошо въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя въ этомъ послѣднемъ случаѣ сульфосолисурьмянистой кислоты.

„Пяти-сѣрнистая сурьма Sb_2S_5" получается обыкновенно въ техникѣ разложеніемъ натровой сульфосоли - сурьмяной кислоты Na_3SbS_4, называемой „солью Шлиппе", дѣйствіемъ на нее соляной кислоты:

$$2SbS_4Na_3 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

При этомъ Sb_2S_5 получается въ видѣ оранжево-краснаго порошка, носящаго въ медицинѣ названіе „Sulfur auratum Antimonii" При нагрѣваніи Sb_2S_5 разлагается на трехсѣрнистую сурьму и сѣру; въ крѣпкой HCl, а также въ сѣрнистыхъ щелочахъ она легко растворяется.

Висмутъ. Bi = 208.

По своему характеру этотъ послѣдній члѣнъ группы азота представляетъ

уже типический металлъ, почему онъ обыкновенно и разсматривается вмѣстѣ съ металлами. Такъ, онъ не только по внѣшнему своему виду представляетъ совершенный металлъ, обладаетъ даже въ нѣкоторой степени ковкостью и тягучестью, но и въ другихъ своихъ свойствахъ рѣзко отличается отъ разсмотрѣнныхъ нами элементовъ этой группы: онъ не образуетъ, напримѣръ, соединенія съ водородомъ; Bi_2O_5 - есть очень слабый кислотный окиселъ, дающій съ щелочами весьма непостоянныя соединенія; Bi_2O_3 уже есть основаніе. —

Въ природѣ висмутъ чаще всего встрѣчается въ самородномъ состояніи, вкрапленномъ въ различныя горныя породы, и рѣже въ видѣ соединенія съ сѣрой - Bi_2S_3 — „висмутоваго блеска". Полученіе висмута изъ этой послѣдней руды тождественно съ полученіемъ сурьмы изъ сурьмянаго блеска: руду измельчаютъ и обжигаютъ, и образовавшуюся окись висмута возстановляютъ въ металлическій висмутъ прокаливаніемъ съ углемъ.

Свойства. Висмутъ представляетъ собою металлъ бѣлаго цвѣта, уд. вѣс. - 9,9, хрупкій, плавящійся при 269° и улетучивающійся при бѣлокаильномъ жарѣ.

Онъ обладаетъ хотя и въ весьма небольшой степени ковкостью и тягучестью, расплавленный и медленно охлаждаемый кристаллизуется въ гексагональныхъ ромбоэдрахъ. При обыкновенной температурѣ на воздухѣ онъ не измѣняется, но при накаливаніи сгораетъ, образуя окись висмута Bi_2O_3. Въ HCl не растворяется, въ HNO_3 – все растворяется легко, даже на холоду.

Металлическій висмутъ имѣетъ значительное примѣненіе въ технике; главнымъ образомъ для приготовленія сплавовъ. Прибавка висмута придаетъ многимъ металламъ значительную твердость, а вмѣстѣ съ тѣмъ значительно понижаетъ температуру плавленія; напримѣръ, сплавъ Вуда, состоящій изъ 1ч. кадмія, 1 части олова, 2ч. свинца и 4ч. висмута плавится около 60°. Вмѣстѣ съ тѣмъ возможность приготовлять висмутовые сплавы, обладающіе какой-либо опредѣленной точкой плавленія, позволяетъ примѣнять эти сплавы для опредѣленія высокихъ температуръ напримѣръ, температуры печей. Для этого приготовляютъ рядъ сплавовъ каждый съ опредѣленной температурой плавленія и такимъ обра-

зомъ получаютъ такому 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 горѣніи висмута, а также прокаливаніемъ азотновисмутовой соли $Bi(NO_3)$ и по своему химическому характеру есть слабое, мало энергичное основаніе. Она представляетъ собою желтоватый порошокъ, нерастворимый въ водѣ и въ щелочахъ. Нормальный гидратъ соотвѣтствующій Bi_2O_3, есть $Bi(HO)_3$, который при нагрѣваніи, теряя воду, переходитъ въ гидратъ $BiO(HO)$. Соли висмута обыкновенно соотвѣтствуютъ или гидрату $Bi(HO)_3$ или $BiO(HO)$, т.е. они образуются замѣщеніемъ водорода въ кислотахъ или трехъ-атомнымъ Bi, напримѣръ, $Bi(NO_3)_3$, $Bi_2(SO_4)_3$, или-же одноатомной группой BiO, соотвѣтствующей сурьмѣ (SbO), напримѣръ $(BiO)_2CO_3$.

„Висмутовый ангидридъ" представляетъ собою оранжевый, нерастворимый въ водѣ порошокъ, распадающійся при нагрѣваніи на кислородъ и окись висмута.

„Хлористый висмутъ $BiCl_3$" образуется

при действіи Cl на нагрѣтый Bi или при раствореніи висмута въ царской водкѣ. Онъ представляетъ собою бѣлую кристаллическую массу; водою разлагается, съ образованіемъ бѣлаго осадка „хлорокиси висмута $BiOCl$":

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl.$$

въ чемъ и представляется еще металлоидный характеръ висмута.

„Азотновисмутовая соль $Bi(NO_3)_3$" получается при раствареніи Bi въ азотной кислотѣ и изъ раствора кристаллизуется большими прозрачными таблицами состава $Bi(NO_3)_3\,5H_2O$. Въ небольшомъ количествѣ воды азотновисмутовая соль растворяется безъ измѣненія, но избытокъ воды ее разлагаетъ, причемъ выдѣляется бѣлый тяжелый осадокъ основной соли $Bi(OH)_2NO_3$, употребляющейся въ медицинѣ подъ названіемъ *Magisterium Bismuthi*.

Если нагрѣвать эту основную соль, то она 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", 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 сульросолей.

Боръ. B=11.

Боръ представляетъ собою элементъ, стоящій особнякомъ между металлоидами: для него нѣтъ такихъ аналоговъ, какими для азота являются P, As и Sb; для кислорода – S, Se, Te, для хлора – Br, J и Te, и потому его нельзя строго отнести ни къ одной изъ извѣстныхъ группъ элементовъ. Впрочемъ Менделѣевъ въ своей періодической системѣ ставитъ его въ одну группу съ металлами алюминіемъ, и дѣйствительно между ними есть сходство, но сходство очень слабое, выражающееся главнымъ образомъ лишь въ томъ, что какъ Al, такъ и B являются въ своихъ соединеніяхъ элементами трехатомными, а также въ томъ, что окись бора B_2O_3 хотя и имѣетъ кислотный характеръ и образуетъ соли съ основаніями, но приближается по своему характеру къ окиси алюминія Al_2O_3, которая является и кислотою и основаніемъ. Гораздо больше сходства боръ проявляетъ съ элементами группы углерода (C, Si, Sn, Pb), главнымъ образомъ съ кремніемъ, въ своихъ

свойствахъ, реакціяхъ и соединеніяхъ, но въ то же время онъ и рѣзко отличается отъ этой группы своею атомностью (группа углерода – четырехъ-атомная) и неспособностью сходить съ водородомъ соединенія. Въ природѣ боръ встрѣчается въ видѣ борной кислоты и ея солей. Въ свободномъ состояніи онъ извѣстенъ въ двухъ видахъ – аморфномъ и кристаллическомъ.

„Аморфный боръ" получается прокаливаніемъ борнаго ангидрида B_2O_3 съ натріемъ безъ доступа воздуха, причемъ Na возстановляетъ B_2O_3 въ B, а самъ превращается въ окисъ натрія Na_2O; этотъ же послѣдній, соединяясь съ избыткомъ B_2O_3, образуетъ борнонатровую соль. По окончаніи реакціи получившуюся массу обрабатываютъ водою, затѣмъ слабой HCl и получаютъ B въ видѣ бураго, аморфнаго порошка, уд. вѣса 2,45, по свойствамъ своимъ чрезвычайно похожаго на уголь. Такъ, эта модификація бора не въ чемъ нерастворима, подобно углю, при накаливаніи на воздухѣ сгораетъ яркимъ пламенемъ въ борный ангидридъ B_2O_3, на холоду на кислоты не дѣйствуетъ, при нагрѣваніи же расплавляетъ

ихъ подобно углю. Впрочемъ, отъ угля онъ 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 этомъ при охлажденіи на поверхности алюминія выдѣляются кристаллы бора. Здѣсь алюминій кромѣ роли возстановителя играетъ еще и роль растворителя для бора: боръ растворяется въ расплавленномъ алюминіи на подобіе того, какъ уголь растворяется въ желѣзѣ, давая чугунъ, причемъ образованіе этого раствора слѣдуетъ общему закону растворенія: съ повышеніемъ температуры количество раствореннаго вещества увеличивается. Поэтому-то при охлажденіи расплавленной массы въ данномъ случаѣ изъ алюминія и выдѣляется боръ, но уже въ своей кристаллической модификаціи. Растворяя затѣмъ алюминій въ HCl, получаютъ боръ въ видѣ темныхъ, болѣе или менѣе прозрачныхъ кристалловъ, принадлежащихъ къ квадратной системѣ уд. в. 2,63. Свойства кристаллическаго бора замѣчательны тѣмъ, что они весьма близки

къ свойствамъ алмаза. Кристаллы бора обладаютъ, подобно алмазу, сильнымъ блескомъ и очень большимъ показателемъ преломленія, а твердость ихъ почти не уступаетъ твердости алмаза; такъ же какъ и алмазъ, кристаллическій боръ отличается 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 температуры: при обыкновенной температурѣ какъ *B*, такъ и *C* — тѣла индеферентныя, при высокой-же температурѣ они одни изъ самыхъ энергичныхъ.

Соединенія бора съ галлоидами.

„Хлористый боръ BCl_3" 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.) прямо изъ ихъ окисловъ. Способъ этотъ состоитъ въ томъ, что хлоромъ дѣйствуютъ на накаленную смѣсь угля съ

борным ангидридом; B_2O_3 прямо углем не восстанавливается, но присутствие хлора, который имеет сильное сродство к свободному хлору, производит циркуляцию энергии, в силу чего и имеет место следующая реакция:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO.$$

Хлористый бор представляет собою бесцветную жидкость, кипящую при 17°, сильно дымящуюся на воздухе, вследствие того, что водою разлагается с образованием борной кислоты:

$$BCl_3 + 3H_2O = BH_3O_3 + 3HCl.$$

„Фтористый бор BF_3" представляет из себя соединение замечательное в том отношении, что оно приближает бор к его ближайшему аналогу кремнию. Он получается действием фтористого водорода на борный ангидрид:

$$B_2O_3 + 6HF = 2BF_3 + 3H_2O.$$

или же нагреванием смеси B_2O_3 и фтористого кальция CaF_2 с крепкой серной кислотой.

Фтористый бор представляет собою бесцветный газ, сильно дымящийся на воздухе; водою он разлагается, но несколько иначе, чем BCl_3:

$$4BF_3 + 3H_2O = BH_3O_3 + 3HBF_4,$$

т.е. здесь вместо с борной кислотой

выдѣляется не галлоидоводородная кислота, а особое соединеніе, „борсеріно-водородная кислота HBF_4" представляющая собой, какъ-бы соединеніе $BF_3 + HF$. и извѣстная не только въ водномъ растворѣ, но и въ видѣ своихъ солей. Это разложеніе BF_3 водою совершенно аналогично разложенію четыреххлористаго кремнія.

Соединеніе бора съ азотомъ.

„Азотистый боръ BN". Боръ принадлежитъ къ числу тѣхъ немногихъ элементовъ, которые 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 измѣняется даже при сильномъ накаливаніи; не реагируетъ при низкихъ температурахъ ни съ водою, ни съ кислотами, ни съ щелочами и не измѣняется даже при прокаливаніи съ хлоромъ и водородомъ. Но при накаливаніи въ водяномъ

парахъ онъ разлагается на борную кислоту и аммiакъ:

$$BN + 3H_2O = B(HO)_3 + NH_3.$$

Соединенiя бора съ кислородомъ.

Боръ съ кислородомъ даетъ только одно соединенiе - „борный ангидридъ B_2O_3", которому соотвѣтствуетъ гидратъ - „борная кислота $B(HO)_3$". Эти соединенiя являются самыми важными изъ всѣхъ соединенiй бора.

„Борная кислота $B(HO)_3$" встрѣчается въ природѣ какъ въ видѣ своей натровой соли - „буры $Na_2B_4O_7$", такъ и въ свободномъ состоянiи. Въ видѣ буры она встрѣчается въ растворѣ въ нѣкоторыхъ озерахъ Тибета, Калифорнiи, въ свободномъ-же состоянiи она выдѣляется въ нѣкоторыхъ вулканическихъ мѣстностяхъ, преимущественно въ Италiи (Тоскана) изъ трещинъ земли, такъ называемыхъ „сольфатаръ". Изъ этихъ трещинъ выдѣляются горячiе водяные пары, содержащiе нѣкоторое количество свободной борной кислоты и содержащiе еще нѣкоторыя примѣси: H_2S, NH_3 и др. отчего-то и получается главнымъ

образомъ борная кислота. Такъ какъ въ этихъ парахъ содержится очень малое количество $B(OH)_3$ (около 0,1%), то прямо добывать изъ нихъ борную кислоту было-бы невыгодно, а потому поступаютъ обыкновенно слѣдующимъ образомъ. Выбираютъ на склонахъ горы нѣсколько сольфатаръ и устраиваютъ надъ ними вмѣстилища для воды, которыя соединяются трубами или желобами. Въ верхній изъ бассейновъ наливаютъ воды, причемъ пары, выдѣляющіяся изъ земли проходя черезъ эту воду, отдаютъ ей всю содержащуюся въ нихъ борную кислоту и нагрѣваютъ ее такъ, что черезъ сутки она уже начинаетъ кипѣть. Эту воду проводятъ въ слѣдующій бассейнъ и опять насыщаютъ парами причемъ она поглощаетъ еще нѣкоторое количество борной кислоты; такимъ образомъ, 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, освобождает-

ся отъ грязи и другихъ механическихъ примѣсей, а затѣмъ, пользуясь для нагрѣванія горячими парами серуглеродомъ, сушатъ въ свинцовыхъ чашкахъ на столько, чтобы при охлажденіи выкристаллизовалась борная кислота. Но обыкновенно не получаютъ прямо борную кислоту, а предпочитаютъ насыщать концентрированный растворъ ея содой (Na_2CO_3), причемъ получается нагровая соль борной кислоты, называемая „бурой", которую гораздо легче освободить отъ подмѣсей кристаллизаціей, и которая имѣетъ большее значеніе въ промышленности, чѣмъ сама $B(HO)_3$. Изъ буры-же легко получить чистую борную кислоту, дѣйствуя на горячій растворъ буры HCl и перекристаллизовывая осадокъ. — Полученная такимъ образомъ борная кислота представляетъ безцвѣтныя, блестящія таблички, хорошо растворимыя въ спиртѣ и въ горячей водѣ и гораздо труднѣе въ холодной. Растворъ ея имѣетъ слабо-кислую реакцію, что видно изъ того, что онъ синій цвѣтъ лакмуса измѣняетъ въ слабо-красный; но вмѣстѣ съ тѣмъ онъ проявляетъ и щелочныя свойства, при-

давая бурое окрашивание куркумовой бумагѣ. Вслѣдствіе слабо-выраженныхъ кислотныхъ свойствъ борная кислота въ водныхъ растворахъ вытѣсняется изъ ея солей почти всѣми другими кислотами; но при взаимодѣйствіи сухимъ путемъ, т. е. при сплавленіи ея съ солями другихъ кислотъ, наоборотъ, она вытѣсняетъ очень многія кислоты, и это обстоятельство находитъ себѣ объясненіе въ малой летучести борной кислоты при высокихъ температурахъ. Спиртовый растворъ борной кислоты горитъ зеленымъ пламенемъ, что служитъ хорошимъ аналитическимъ признакомъ присутствія свободной борной кислоты; соли ея такого окрашиванія не производятъ. При нагрѣваніи до 100° борная кислота теряетъ частицу воды и переходитъ въ „мета-борную" кислоту

$$B(HO)_3 - H_2O = HBO_2,$$

которая 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. Замѣчательно, что почти борнокислыхъ солей

соответствующих гидрату $B(OH)_3$; соли, соответствующия гидрату BHO_2 есть, но они весьма непостоянны; въ большинствѣ-усл случаевъ соли производятся отъ особаго, неизвѣстнаго въ свободномъ состояніи гидрата, соотвѣтствующаго пироксилотгалью, именно гидрата $H_2B_4O_7$, образованіе котораго можно представить такимъ образомъ:

$$4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7.$$

Изъ этихъ солей наиболѣе замѣчательна натровая соль $Na_2B_4O_7$ – „бура", хорошо кристаллизующаяся. При нагрѣваніи бура плавится, теряетъ кристаллизаціонную воду и образуетъ прозрачную стекловидную массу. Будучи расплавлена, она растворяетъ окислы различныхъ металловъ, причемъ окрашивается въ характерныя цвѣта для каждаго металла: отъ окиси хрома – въ зеленый, отъ окиси Ni – въ темносиній и т. д., вслѣдствіе чего она и имѣетъ примѣненіе въ качественномъ анализѣ для открытія металловъ. Бура примѣняется еще при сплавленіи металловъ: такъ какъ образующаяся при накаливаніи окись металла препятствуетъ прилипанію плавко пристать къ поверхности металла въ сплавляемомъ мѣстѣ, то во избѣжаніе

этого мыла это достигают бурой, растворяющей образующийся окисел.

Группа углерода.

К этой группе принадлежат пять элементов: „углерод (C=12)", „кремний (Si=28)", „германий (Ge=72)", „олово (Sn=118)" и „свинец (Pb=206)".

В этой группе, так-же, как и в ранее разсмотренной нами, замечается изменение свойств элементов и их соединений с увеличением атомных весов. Но так как атомные веса Ge, Sn и Pb являются значительно большими атомных весов C и Si, то и свойства этих элементов 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. Это особенно ясно в отношении этих элементов к водороду: C и Si дают с H — соединения, для остальных-же членов группы водородных соединений неизвестно.

В виду такой резкой разницы в свойствах, мы разсмотрим здесь только углерод и кремний, остальные-же

элементы будемъ разсматривать при металлахъ. Въ своихъ соединеніяхъ съ другими элементами углеродъ и кремній являются элементами четырехъ-атомными. Въ виду чрезвычайнаго разнообразія соединеній углерода и ихъ большой важности въ теоретическомъ и практическомъ отношеніяхъ ихъ для удобства изученія выдѣляютъ въ особый отдѣлъ химіи, называемый „органической химіей". Поэтому изъ соединеній углерода здѣсь намъ будутъ разсмотрѣны только самыя простѣйшія. Разсмотрѣніе этой группы начнемъ съ кремнія.

Кремній. Si=28.

Кремній или „силицій" въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается, но зато чрезвычайно распространенъ въ видѣ своего кислороднаго соединенія: послѣ кислорода кремній самый распространенный на землѣ, 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_2SiFl_6, кото-

рый смѣшиваютъ съ K или Na и подвергаютъ сильному накаливанію:

$$K_2SiF_6 + 4K = 6KF + Si.$$

При этомъ образуется сплавленная масса, изъ которой выщелачиваніемъ водой, извлекаютъ растворимые KF и избытокъ металлическаго калія, послѣ чего кремній 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, съ тою лишь разницею, что къ смѣси K_2SiF_6 и Na прибавляется еще цинкъ. Тогда образующійся кремній растворяется въ расплавленномъ цинкѣ, кристаллизуется при охлажденіи и послѣ удаленія цинка растворителя его въ HCl, получается въ видѣ темныхъ блестящихъ весьма твердыхъ кристалловъ уд. в. - 2,49. Кристаллическій боръ 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.

Соединения кремния съ H.

„Водородистый кремній SiH_4" аналогъ болотнаго газа или метана CH_4, получается, подобно AsH_3, дѣйствіемъ HCl на сплавъ кремнія съ магніемъ. Выдѣляющійся при этомъ SiH_4, содержащій обыкновенно примѣсь водорода, представляетъ изъ себя, какъ и CH_4, безцвѣтный газъ съ непріятнымъ запахомъ. Отъ CH_4 онъ отличается своею малою прочностью: CH_4 разлагается лишь въ бѣлокаильномъ 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, причемъ, сгорая онъ даетъ кремневый ангидридъ SiO_2 и H_2O.

Соединенія кремнія съ галлоидами.

„Четыреххлористый кремній $SiCl_4$" образуется при накаливаніи кремнія въ струѣ хлора. Но обыкновенно его готовятъ изъ аморфнаго безводнаго кремнезема SiO_2, примѣняя при этомъ способъ, общій при приготовленіи галлоидныхъ соединеній многихъ металловъ трудно возста-

новляемых из их окислов. Для этого берется аморфный безводный кремнезем, смешивается с углем и затем смачивается каким-либо органическим веществом, например патокой. Из полученной массы формуют шарики, которые подвергают затем сильному накаливанию в закрытом тигле; при этом патока переходит в уголь и получается весьма тесная смесь SiO_2 с углем. При накаливании такой смеси в струю тщательно высушенного хлора и получается $SiCl_4$ – бесцветная 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 SiF_4" образуется при действии фтористого водорода на кремнезем:

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

Обыкновенно - же для получения его берут смесь толченого стекла или песку с фтористым кальцием CaF_2, на которую при нагревании действует H_2SO_4.

$$2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = 2CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O.$$

Фтористый кремний – есть газ с весьма острым запахом, сильно дымящийся на воздухе. Это последнее обстоятельство обу-

словливается его весьма легкой разлагаемостью водою, причем реакция разложения его водою совершенно уподобляется реакции разложения водою фтористого бора:

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2SiF_6H_2 + Si(HO)_4,$$

т.е. здесь образуется кроме кремневой кислоты, еще так называемая „кремнефтористо-водородная кислота" - H_2SiF_6. Для получения этой последней пропускают выделяющийся SiH_4 по газоотводной трубке в воду, причем так как выделяющаяся при этой реакции кремневая кислота $Si(HO)_4$ является в виде студенистого и весьма объемистого осадка, который мог-бы засорить трубку, проводящую газ, то во избежание этого нижний конец трубки погружают сначала в ртуть, на которую уже наливается вода. Отъ-дивъ по окончаніи реакціи студенистый осадокъ кремневой кислоты, получаютъ кремнефтористую кислоту въ видѣ ея водного раствора. Она и извѣстна только въ водномъ растворѣ, такъ какъ при сгущеніи раствора ея въ водѣ выпариваніемъ она распадается на SiH_4 и HF. По химическому характеру кремнефтористоводородная кислота представляетъ сильную двуосновную кислоту; изъ ея солей

калієвая соль K_2SiH_6 замѣчательна своего нерастворимостью въ водѣ.

Соединенія кремнія съ кислородомъ.

Кремній съ кислородомъ даетъ единственное соединеніе SiO_2 – „кремневый ангидридъ". Это соединеніе, называемое обыкновенно „кремнеземомъ", является чрезвычайно распространеннымъ въ природѣ, какъ въ кристаллическомъ, такъ и въ аморфномъ видѣ. Въ кристаллическомъ видѣ кремнеземъ образуетъ кварцъ, разновидности котораго, носятъ различныя названія: горный хрусталь, аметистъ, дымчатый кварцъ и т. д.; главная масса песка состоитъ изъ песчинокъ кварца. Въ аморфномъ видѣ онъ является, какъ безводный, образуя, напримѣръ такъ называемую „инфузорную землю", которая, какъ показали изслѣдованія подъ микроскопомъ представляетъ изъ себя остатки раковинъ, такъ и въ видѣ минераловъ, образуя цѣлую группу минераловъ – агатовъ, опаловъ, халцедоновъ и т. п. Въ аморфномъ видѣ, въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка, кре

минеральный получается и при сжигании аморфного кремния в кислороду, а также при прокаливании гидратов кремнезема. Гидраты эти при нагревании теряют содержащуюся в них воду и дают чрезвычайно мелкую аморфную массу SiO_2, настолько рыхлую, что, будучи помещена в сосуд, она принимает при при всяком положении этого последнего горизонтальное положение. - Обе эти видоизменения SiO_2 совершенно нерастворимы в воде и всех кислотах за исключением HF; кристаллический SiO_2 сверх того нерастворим и в едких щелочах, тогда как аморфный при кипячении в щелочах растворяется. Но оба видоизменения SiO_2 при сплавлении с щелочами KHO или $NaHO$, дают стекловидную массу, представляющую собою соль кремневой кислоты (Na_2SiO_3), растворимую в воде и называемую поэтому „растворимым" или „кремневым стеклом". „Кремневая кислота" получается в виде студенистого осадка - при действии HCl на растворимое стекло и имеет нормальный состав, как принимает Менделеев, $Si(HO)_4$. Но этот гидрат при нагревании очень легко теряет часть воды и переходит сначала в гидрат,

соответствующей солям угольной кислоты: H_2SiO_3 или $SiO(OH)_2$, а затем при дальнейшем нагревании мало-по-малу выдѣляетъ воду и даетъ самые разнообразные гидраты. Для кремневой кислоты чрезвычайно характерна эта способность давать такъ называемыя „поликислоты", т. е. кислоты, получающіяся черезъ выдѣленіе изъ нѣсколькихъ частицъ нормальнаго гидрата нѣсколькихъ частицъ воды. Общая формула ихъ для кремневой кислоты $mSi(OH)_4 - nH_2O$. Такъ напримѣръ, выдѣляя изъ 1 ч. гидрата $Si(HO)_4$ одну частицу воды, получимъ кислоту H_2SiO_3; выдѣляя изъ 2 ч. гидрата 3 ч. H_2O, получимъ $H_2Si_2O_5$ и т. д. Въ свободномъ состояніи эти кислоты неизвѣстны; но многія изъ нихъ встрѣчаются въ природѣ въ видѣ солей, образуя почти всѣ природные „силикаты".

Свѣже-приготовленная кремневая кислота немного растворима въ водѣ, но сравнительно легко растворяется въ разбавленной HCl. Поэтому-то, если прибавлять кислоту къ растворимому стеклу, то кремневая кислота выдѣляется въ видѣ студенистаго осадка; но если поступать наоборотъ, т. е. растворимое стекло прибавлять къ кислотѣ, то выдѣляющаяся

кремневая кислота получится въ этомъ случаѣ въ видѣ растворенной соли въ смѣси съ NaCl и избыткомъ HCl. На основаніи этого Грему 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 Грема, скорость прохожденія черезъ перепонки или скорость „діализа" особенно рѣзко измѣняется при переходѣ отъ веществъ, способныхъ кристаллизоваться, каковы большинство солей и кислотъ, носящихъ общее названіе „кристаллоидовъ", къ веществамъ, несособнымъ кристаллизоваться, каковъ напримѣръ клей, крахмалъ, кремневая кислота, и называемымъ „коллоидами" (отъ colla - клей). Коллоиды очень медленно проникаютъ черезъ перепонки, напротивъ кристаллоиды проходятъ съ такою быстротою, что въ большинствѣ случаевъ наблюдается явленіе такъ называемаго „осмотическаго давленія" состоящее въ слѣдующемъ. Если возьмемъ себѣ сосудъ, (черт. раздѣленный пополамъ вертикальной пори-

Чер. 45.



той 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 уровни въ разныхъ половинахъ окажутся стоящими на разныхъ уровняхъ: въ той половинѣ, гдѣ была налита вода, уровень уменьшится будетъ выше. Это то повышеніе уровня и называется „осмотическимъ давленіемъ". Это осмотическое давленіе по послѣднимъ изслѣдованіямъ Вант-Гоффа оказывается подчиняющимся весьма строго тѣмъ-же законамъ (Маріотта, Гей-Люссака), какіе установлены для газовъ, и это обстоятельство весьма важно въ томъ отношеніи, что оно упрощаетъ раствореніе - газообразованіе. Замѣтимъ также, что опыты надъ способностью различныхъ веществъ проходить черезъ пористыя перегородки, приложенныя къ самымъ разнообразнымъ веществамъ, показали, что тѣла, трудно или вовсе не переходящія черезъ перегородки, обыкновенно суть тѣ, у которыхъ

молекула очень большая, так что можно сказать въ общемъ: чѣмъ тѣло имѣетъ меньшую молекулу, тѣмъ оно проходитъ черезъ перегонку легче. Это указываетъ намъ на то, что молекулы имѣютъ извѣстные опредѣленные размѣры, если поры перегонки оказываются недостаточно великими для того, чтобы пропустить ихъ).

Основываясь на вышеизложенномъ, Грэму удалось получить въ водномъ растворѣ многія такія тѣла, которыя собственно въ водѣ не растворяются, между прочимъ кремневую кислоту.

Какъ мы уже говорили, при сплавленіи растворимаго стекла съ HCl получается растворимый гидратъ кремнезема въ смѣси съ NaCl и HCl. Гидратъ кремнезема имѣетъ частицу весьма большую, углогшенную и принадлежитъ къ коллоидамъ; NaCl и HCl — суть кристаллоиды, быстро проходящіе черезъ перегонки. Чтобы отдѣлить кремневую кислоту отъ NaCl и HCl, Грэмъ примѣнилъ слѣдующій сосудъ, названный имъ діализаторомъ (чер. 46).

Если во внутренній сосудъ налить растворъ кремневой кислоты, содержащій NaCl и HCl, то NaCl и HCl будутъ

Чер. 46.



проходить через перепонку до тѣхъ поръ, пока содержаніе NaCl и HCl, какъ въ наружномъ, такъ и во внутреннемъ сосудѣ не будетъ одинаково; тогда діализъ прекращается, но стоитъ лишь въ наружномъ сосудѣ замѣнить воду свѣжей, какъ онъ тотчасъ-же возобновляется. Операцію эту ведутъ до тѣхъ поръ, пока въ наружномъ сосудѣ не будетъ уже болѣе NaCl и HCl, что легко узнать пробой на серебряныя соли (получается бѣлый осадокъ хлористаго серебра), и тогда во внутреннемъ сосудѣ остается совершенно чистый растворъ кремневой кислоты. Эту растворимую кремневую кислоту Грэмъ назвалъ „гидрозолемъ", а въ отличіе отъ „гидрогеля" - обыкновенной нерастворимой кремневой кислоты.

Углеродъ. C = 12.

Подобно бору и кремнію, углеродъ извѣстенъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ - „аморфномъ", примѣромъ котораго можетъ служить обыкновенный уголь и „кри-

тамическомъ" – примѣромъ котораго можетъ служить алмазъ, но кромѣ этихъ видоизмѣненій для углерода извѣстно еще третье промежуточное видоизмѣненіе, неизвѣстное для кремнія и „биографитъ", отличающійся отъ аморфнаго угля способностью кристаллизоваться, а - отъ алмаза мягкостью и лоснистостью. Во всѣхъ этихъ видоизмѣненіяхъ углеродъ представляется въ видѣ твердаго, нелетучаго и негигавкаго тѣла, отличающагося въ химическомъ отношеніи своимъ постоянствомъ и незначительною способностью къ реакціямъ; сгорая, всѣ эти видоизмѣненія даютъ углекислый газъ CO_2. „Аморфный 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, O; многія изъ нихъ кромѣ того содержатъ еще N, S, P и др. Если возьмемъ какое-нибудь органическое вещество и будемъ подвергать его нагрѣванію, то оно разрушается, причемъ это разрушеніе или сопровождается, если есть доступъ воздуха, горѣніемъ, или-же,

если доступа воздуха нѣтъ, - разложеніемъ органическаго вещества -, которое въ общихъ чертахъ можно характеризовать, какъ упрощеніе состава и которое для органическаго вещества всегда сопровождается отложеніемъ углерода. При такой операціи накаливанія безъ доступа воздуха, называемой „сухой перегонкой", наблюдаются всегда нѣкоторыя постоянныя явленія, получившія названія „законовъ правильной перегонки". Правильность эта заключается въ слѣдующемъ
1) Какое-бы органическое вещество ни подвергалось нагрѣванію, оно разлагается, лишь бы нагрѣваніе было доведено до извѣстной степени напряженія, измѣняющейся однако для каждаго даннаго вещества и
2) Всѣ органическія вещества даютъ при этомъ три рода продуктовъ разложенія:
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 получающіяся при этомъ продукты - газы и дегтя суть также углеводородныя соединенія, представляя-

ция, слѣдовательно, изъ себя такіе вещества органическія, то, слѣдовательно, и они должны подчиняться законамъ правильной перегонки. И дѣйствительно, подвергая полученный деготь перегонкѣ, получимъ опять нѣкоторое количество дегтя и газовъ, а въ остаткѣ - нѣкоторое количество угля; точно такъ же, если подвергнемъ сухой перегонкѣ газы, пропуская ихъ черезъ накаленныя трубки, то опять замѣтимъ 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 температуру, отчасти совсѣмъ уже элементарнымъ. Предѣломъ такого разложенія 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, частью въ видѣ H_2O; O - въ видѣ H_2O и т. п. Угли, образующіяся при сухой перегонкѣ, различаются между собою какъ наруж-

нымъ видомъ, такъ и свойствами, а слѣдовательно, и своими примѣненіями на практикѣ. Такъ, если органическое вещество способно плавиться или хотъ размягчаться при дѣйствіи жара, какъ напримѣръ, сахаръ, смолы каменные угли, то при обугливаніи изъ уголь получается въ видѣ пористой, блестящей массы и можетъ быть употребляемъ, какъ горючій матеріалъ, но другихъ примѣненій на практикѣ не имѣетъ; наоборотъ, вещества не плавящіяся, напримѣръ дерево, даютъ уголь, вполнѣ сохраняющій форму взятаго вещества, въ которомъ можно даже различить строеніе дерева; такой уголь имѣетъ обширныя примѣненія, о которыхъ мы будемъ говорить далѣе; наконецъ, если какое-либо легче углеродистое вещество, богатое углеродомъ, напримѣръ, спиртъ,- даетъ, сколь сожигать при недостаточномъ доступѣ воздуха, то при этомъ большая часть углерода получается въ видѣ угля, находящагося въ мелко-раздробленномъ состояніи, въ видѣ сажи. и имѣющаго примѣненіе, при приготовленіи типографской краски.

Процессомъ весьма сходнымъ съ процессомъ

сухой перегонки, служащимъ также источникомъ образованія угля, является гніеніе органическихъ веществъ безъ доступа воздуха, напримѣръ, подъ водою. Всѣ виды ископаемыхъ углей: антрацитъ, каменный уголь, лигнитъ и торфъ имѣютъ такое происхожденіе: они получились изъ растеній, живущихъ на земной поверхности въ ранную эпоху образованія нашей планеты; эти растенія были погребены въ почвѣ во время землетрясеній и другихъ геологическихъ переворотовъ и тамъ, во внутреннихъ слояхъ земной коры перешли въ ископаемыя вещества. Ни одинъ изъ названныхъ ископаемыхъ углей не представляетъ собою химически-чистаго углерода; всѣ они содержатъ кромѣ С еще H, O, N, а также различныя минеральныя вещества. Но относительная чистота ископаемыхъ углей, т.е. большее или меньшее содержаніе въ нихъ углерода прямо зависитъ отъ глубины тѣхъ земныхъ пластовъ, въ которыхъ они находились, иначе сказать отъ древности ихъ образованія. Торфъ новѣйшаго образованія имѣетъ замѣтные слѣды растительныхъ остатковъ, изъ которыхъ онъ образовался, и при сухой

перегонки дает продукты, сходные с тѣми, которые получаются при сухой перегонкѣ дерева; мягкіе — содержатъ 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. —

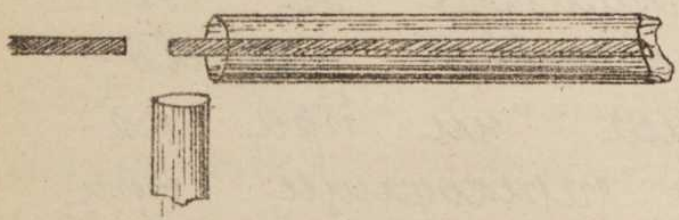
Такимъ всѣмъ этимъ разновидностямъ аморфнаго угля можетъ служить древесный уголь. „Древесный уголь" представляетъ собою аморфное тѣло, уд. вѣса (1,5-2). То обстоятельство, что уголь, будучи брошенъ на воду, плаваетъ, а не тонетъ, столь повидимому въ противорѣчіи съ удѣльнымъ вѣсомъ угля, объясняется тѣмъ, что уголь есть вещество весьма пористое, и поры его наполнены воздухомъ; и дѣйствительно, если древесный уголь оставить на нѣкоторое время въ водѣ, то онъ тонетъ, такъ какъ вода вытѣсняетъ весь воздухъ, заключенный въ его порахъ. Эта пористость древеснаго угля обусловливаетъ и его способность поглощать и удерживать на своей поверхности громадное количество газовъ, 1 об. угля поглощаетъ 90 об. NH_3, 165 об. HCl и т.д., вслѣдствіе чего онъ и находитъ примѣненіе для

дезинфекции; в уголь сгущаются и кислород воздуха, и миазмы, которые по всей вероятности и окисляются в его порах на счет поглощенного кислорода. Уголь, вследствие своей пористости имеет еще одно ценное свойство - обезвреживать нечистоты, и эта обезвреживающая его способность имеет громадное практическое применение. Так, например, он употребляется в большом количестве на сахарных заводах для фильтрования сиропов и сахарных растворов для очищения их от окрашивающих и нечистых веществ. Древесный уголь, как показали опыты, наиболее пористостью, а, следовательно, и способностью обезвреживать и уничтожать миазмы обладает костяной уголь, который поэтому и применяется главным образом в технике - при сахарном и винокуренном производствах. Обыкновенный уголь, получаемый через прокаливание органических веществ - дерева, костей и т. п., никогда не бывает чист, а всегда содержит некоторое количество минеральных примесей. Достаточно-чистый уголь можно получить

прокаливанiемъ вещества, несодержащаго минеральныхъ частей, какова напримѣръ, хорошо очищенный сахаръ; виноградная кислота $C_4H_6O_6$. Но даже и такой уголь не является вполнѣ чистымъ, а содержитъ еще частью тѣ элементы, которые находились въ органическомъ веществѣ: O, H. Отъ O морско. губивши уголь сильнымъ прокаливанiемъ, отъ H - же его освобожденiемъ накаливанiемъ въ атмосферѣ Cl, причемъ H соединяется съ Cl, а C получается химически-чистый. Такой химически-чистый уголь представляетъ изъ себя аморфное вещество чернаго цвѣта, отличающееся полною нерастворимостью во всѣхъ извѣстныхъ растворителяхъ (только нѣкоторые металлы, напримѣръ, Fe, въ расплавленномъ видѣ способны растворять его), не плавящееся ни при какой температурѣ, а переходящее при тѣхъ высокихъ температурахъ, которыя даетъ вольтова дуга, прямо въ парообразное состоянiе. Благодаря тѣмъ высокимъ температурамъ, которыя развиваютъ электрическiя печи, была открыта очень остроумнымъ способомъ точка обращенiя углерода въ парообразное состоянiе. Способъ этотъ основанъ на

слѣдующемъ: если пустить токъ между угольными электродами и затѣмъ увеличивать постепенно напряженіе тока, то развивающееся повышеніе температуры будетъ обнаруживаться въ яркости, въ увеличеніи свѣтового эффекта. Наблюденія показали, что свыше извѣстнаго предѣла яркость свѣта уже увеличить болѣе нельзя. Отсюда и сдѣлали заключеніе, что этотъ предѣлъ соотвѣтствуетъ моменту, когда уголь обращается въ паръ, и оставалось, слѣдовательно, опредѣлить лишь температуру, для чего и былъ примѣненъ весьма остроумный колориметрическій способъ. Одинъ изъ угольныхъ элементовъ (чер. 47.)

чер. 47.



помѣщается въ угольный цилиндръ, въ которомъ онъ можетъ свободно двигаться, онъ состоялъ изъ двухъ частей, настолько тщательно соприкасающихся другъ съ другомъ, что это не мѣшало непрерывному теченію электричества. Подъ этимъ элементомъ помѣщается колориметрическій сосудъ съ водою. Въ тотъ моментъ, когда свѣтъ уже болѣе не усиливался при постепенномъ увеличивающемся напряженіи то-

на, сзади уголь должен плотно электроду, благодаря чему конец его на ходил въ воду, и отсюда уже легко было опредѣлить t° обращенія угля въ парообразное состояніе, которое и было найдено равнымъ 3500°.

Углеродъ представляетъ еще одну интересную особенность, а именно: при низкихъ температурахъ онъ представляетъ изъ себя вещество крайне индеферентное (на воздухѣ не измѣняется, кислоты, за исключеніемъ крѣпкой HNO_3, дѣйствуютъ лишь при нагрѣваніи); но съ повышеніемъ температуры угольное сродство увеличивается, что можно видѣть изъ разсмотрѣнія слѣдующихъ двухъ реакцій. Если CO_2 пропускать надъ нагрѣтымъ металлическимъ каліемъ, то этотъ послѣдній загорается, слѣдовательно, при этихъ условіяхъ K имѣетъ большее сродство къ O, чѣмъ уголь. Но съ другой стороны металлическій K добывается изъ своего окисла K_2O накаливаніемъ его съ углемъ, т. е. здѣсь сродство C къ O является большимъ сродства K къ O. Но первая реакція идетъ при нагрѣваніи, дѣваемомъ газовой горѣлкой, развивающей температуру меньшую тѣ-

пературы темнокраснаго калія, а вторая — при температурѣ бѣлаго каленія, т. е. свыше 1000°. Слѣдовательно, при сравнительно низкихъ температурахъ К имѣетъ болѣе сродства къ кислороду, чѣмъ уголь, но чѣмъ температура выше, тѣмъ энергія С постепенно увеличивается и наконецъ наступаетъ моментъ, когда энергія С и О является большей энергіи К къ этому послѣднему и окись калія K_2O отдаетъ свой О углероду. Это обстоятельство даетъ ключъ къ объясненію очень многихъ явленій въ органической химіи.

„Графитъ" встрѣчается въ природѣ въ видѣ громадныхъ залежей, напримѣръ, въ Россіи въ Алтайскихъ горахъ (сибировскій графитъ); употребляется при выдѣлкѣ карандашей, а также въ силу своей тугоплавкости для приготовленія огнеупорныхъ тиглей. Искусственно онъ получается въ видѣ кристаллическаго чернаго осадка при раствореніи чугуна въ кислотахъ. Чугунъ представляетъ изъ себя соединеніе желѣза съ углеродомъ, который растворяется въ желѣзѣ до 5%. Если расплавленный чугунъ медленно охлаждать, то при этомъ большая часть углерода выдѣляется въ видѣ графита,

и если потомъ такой чугунъ растворить въ кислотѣ, то и получается графитъ въ видѣ кристаллическаго чернаго осадка. Графитъ образуется еще при выплавкѣ чугуна въ доменныхъ печахъ: при этомъ въ верхней части домны у края отлагаются 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 (шестигранныя пластинки), такъ и въ видѣ аморфной мягкой массы. Въ большинствѣ случаевъ онъ содержитъ различныя земляныя примѣси, чѣмъ и объясняются колебанія въ его уд. вѣсѣ (2,15–2,5); для полученія чистаго графита мелкій порошокъ его смѣшиваютъ съ бертолетовой солью, нагрѣваютъ съ сѣрной кислотой, а затѣмъ промываютъ и прокаливаютъ. Химическія свойства его тѣ же, что и аморфнаго угля; при накаливаніи въ воздухѣ или O онъ горитъ, но температура его воспламене-

нія угля лежитъ гораздо выше, чѣмъ для об. угля.

„Алмазъ" встрѣчается въ природѣ главнымъ образомъ въ розсыпяхъ Бразиліи, Индіи, Южной Америки и др. въ видѣ отдѣльныхъ кристалловъ правильной системы. Обыкновенно онъ прозраченъ и безцвѣтенъ, но иногда окрашенъ посторонними примѣсями; встрѣчаются также совершенно непрозрачныя и черныя разновидности алмаза. Онъ обладаетъ сильнымъ блескомъ и лучепреломленіемъ; твердость его выше твердости всѣхъ веществъ, уд. вѣсъ = 3,55. По своему химическому характеру онъ представляетъ вещество еще болѣе индеферентное, чѣмъ графитъ, такъ что, напримѣръ; въ кислородѣ 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 невозможной, пока наконецъ это не удалось въ 1893 г. Муассану, благодаря примѣненію электрической печи. Если растворить уголь въ расплавленномъ и накаленномъ до 3000° желѣзѣ, то при охлажденіи полученнаго

чугуна избыточный углерод выдѣляется, но не въ видѣ алмаза, а въ видѣ графита. Надо было заставить выдѣляться углерод подъ усиленнымъ давленіемъ, что по мнѣнію Муассана должно было привести къ полученію алмаза. Давленіе это онъ достигалъ быстрымъ охлажденіемъ наружнаго слоя расплавленнаго чугуна, который при затвердѣваніи увеличивается въ объемѣ и этимъ производитъ давленіе на застывающую внутри его массу. Затѣмъ уголь растворялось въ соляной кислотѣ, нерастворившаяся часть обрабатывалась послѣдовательно горячей водой, кипящей H_2SO_4, HF и смѣсью бертолетовой соли съ азотной кислотой; послѣ этого получилось нѣсколько прозрачныхъ кристалловъ чернаго цвѣта со всѣми свойствами алмаза; уд. вѣса (3-3,5; кристаллы эти несомнѣнно и представляютъ собою искусственный алмазъ.—

Для этихъ разсмотрѣнныхъ нами трехъ видоизмѣненій углерода существуетъ одна реакція, по которой они разнятся, а именно: смѣсь бертолетовой соли съ крѣпкой азотной кислотой аморфный уголь вполнѣ окисляетъ, переводя его въ CO_2; на алмазъ смѣсь эта не дѣйствуетъ, а графитъ она переводитъ

въ такъ называемую „графитовую кислоту" — устое, нерастворимое кислотное вещество.

Соединение С съ кислородомъ.

Кислородныхъ соединений для углерода извѣстно два: „угольный ангидридъ" или какъ его неправильно называютъ „углекислота" - CO_2 и „окись углерода CO". Оба эти соединения представляютъ изъ себя безцвѣтные газы, и оба получаются при сгораніи угля, причемъ при полномъ доступѣ воздуха всегда образуется высшее соединіе CO_2; наконецъ, оба эти соединенія легко переходятъ одно въ другое: CO есть соединеніе горючее и сгорая образуетъ CO_2, наоборотъ CO_2, проходя надъ раскаленнымъ углемъ, даетъ окись углерода CO.

Угольный ангидридъ CO_2.

Угольный ангидридъ находится въ природѣ, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ разнообразнѣйшихъ соединеніяхъ. Свободный онъ всегда содержится въ воздухѣ (0,04 %), что и понятно, такъ какъ онъ выдѣляется при дыханіи животныхъ во всякое время, при дыханіи растеній въ отсутствіи свѣта, а также при го-

ръхніи, гніеніи и брожсеніи различныхъ органическихъ веществъ. Свободный-же онъ выдѣляется прямо изъ земли въ вулканическихъ мѣстностяхъ, (Собачья Пещера близъ Неаполя), а также находится растворенныхъ во всѣхъ водахъ, а въ особенности въ водахъ нѣкоторыхъ минеральныхъ источниковъ. Находясь въ атмосферѣ, онъ или растворяется въ текущихъ водахъ, или-же увлекается изъ атмосферы дождевыми каплями и проникаетъ въ землю, гдѣ, вступая основанія, и образуетъ различныя соли, напримѣръ, углекислую известь, громадныя залежи которой встрѣчаются въ природѣ въ видѣ мрамора, мѣла, известняка, мергеля и пр.

Полученіе. Угольный ангидридъ обыкновенно получаютъ, разлагая кислотами углекислыя соли. Обыкновенно для этого берутъ мраморъ – вещество весьма плотное, состоящее изъ углекальціевой соли $CaCO_3$, и дѣйствуютъ на него на холоду соляной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

При этомъ происходитъ реакція двойного обмѣна, результатомъ чего и является образованіе гидрата углекислоты H_2CO_3; но этотъ послѣдній весьма непроченъ и тотчасъ-же разлагается на угольный ангидридъ и воду. Соляную кислоту удобнѣе употреблять для произведенія этой реакціи потому, что

получающійся $CaCl_2$ легко растворимъ въ водѣ, почему онъ и не мѣшаетъ ходу реакціи; если-же взять, напримѣръ, кислоту сѣрную, то получается нерастворимое соединеніе $CaSO_4$ - -гипсъ, которое обволакиваетъ мраморъ и препятствуетъ дальнѣйшему дѣйствію на него кислоты. Вмѣсто мрамора можно взять и какую-нибудь другую разновидность углекальціевой соли, напримѣръ, известнякъ, мѣлъ; но это представляетъ тѣ неудобства, что эти послѣднія суть вещества, весьма- пористыя, и кислоты дѣйствуютъ на нихъ настолько энергично, что реакціей трудно управлять. Въ практикѣ, для полученія большихъ количествъ углекислаго газа, напримѣръ, при производствѣ искусственныхъ минеральныхъ водъ, иногда употребляютъ магнезитъ - природную углемагнезіальную соль $MgCO_3$, на которую и дѣйствуютъ при нагрѣваніи сѣрной кислотой, что не представляетъ неудобствъ, такъ какъ $MgSO_4$ — въ водѣ растворима.

Свойства. Угольный ангидридъ есть безцвѣтный газъ безъ запаха, но съ слабымъ кисловатымъ вкусомъ. Такъ какъ онъ въ 1½ раза тяжелѣе воздуха (уд. в. = 1,53), то онъ трудно диффундируетъ, т.е. смѣшивается съ воздухомъ; поэтому его можно переливать изъ одного сосуда въ другой, какъ переливаютъ жидкости, причемъ воздухъ вытѣсняется опускаю-

щимся на дно сосуда углекислым газом. Можно показать на опыте большой удельный вес углекислоты, а также то, что она располагается слоями: если взять большой сосуд, в котором на различной высоте поместить ряд зажженных свечек, то предварительно налив в сосуд углекислоту через трубку, доходящую до дна этого последнего, увидим, что свечки начнут гаснуть одна за другой, начиная с нижней.
Большой удельный вес углекислоты объясняет нам и некоторыя природныя явления, напримѣръ, существованіе такъ называемой „Собачьей Пещеры" близъ Неаполя, на днѣ которой постоянно скопляется слой углекислоты вышиною около аршина. Человѣкъ можетъ стоять въ этомъ гротѣ, потому что онъ будетъ дышать чистымъ воздухомъ; собаки-же и другія мелкія животныя, попадая исключительно въ слой углекислоты, задыхаются. Такъ какъ углекислота есть продуктъ полнаго сгоранія, то она и не способна поддерживать горѣнія, а слѣдовательно, и дыханія; зажженная свѣча, серa, фосфоръ въ ней тухнутъ. Это зависитъ также и отъ того, что Co_2 - есть соединеніе весьма прочное, такъ что развиваемаго горящими S, C, P тепла оказывается недостаточнымъ для ея раз-

горѣнія. Нѣкоторые-же металлы, какъ напримѣръ, калій, магній, выдѣляющіе большое количество тепла, будучи накалены, горятъ въ атмосферѣ этого газа, причемъ образуется окись металла и выдѣляется уголь.
Угольный ангидридъ самъ по себѣ неядовитъ, и если-бы животныя умираютъ въ атмосферѣ, содержащей большое количество углекислоты, то это происходитъ лишь вслѣдствіе недостатка кислорода, вслѣдствіе того, что углекислота препятствуетъ непосредственному прикасанію кислорода къ легкимъ животнаго.
При сильномъ давленіи (36 атмосферъ при 0°) или-же при охлажденіи угольный ангидридъ сгущается въ жидкость, кипящую при (-78°). Такая жидкая угольная кислота сохраняется въ цилиндрахъ изъ ковенаго желѣза; въ такихъ цилиндрахъ она имѣется теперь въ продажѣ и примѣняется для разнообразныхъ техническихъ цѣлей.
Если открыть кранъ прибора, содержащаго жидкую углекислоту, то эта послѣдняя, выходя, тотчасъ-же застываетъ въ бѣлую снѣгообразную массу. Это объясняется тѣмъ, что часть жидкой CO_2 при этомъ быстро испаряется, вслѣдствіе чего поглощается столько теплоты, что остальная часть CO_2 переходитъ въ твердое состояніе. Такъ какъ твердый CO_2 есть дурной проводникъ тепла,

то онъ испаряется весьма медленно. Если кусочекъ этой снѣгообразной массы положить на руку, то она почти незамѣтно охлаждаетъ кожу, несмотря на свою низкую температуру. Это можно объяснить тѣмъ, что она не прикасается непосредственно къ кожѣ, такъ какъ всегда между нею и кожей выдѣляется углекислый газъ, мѣшающій этому соприкосновенію. Но если этотъ кусочекъ снѣгообразной CO_2 сдавить между пальцами, то получается сильное отморажуваніе: кожа бѣлѣетъ и чувствуется боль, какъ-бы отъ сильнаго ожога.

Будучи смѣшана съ сѣрнымъ эѳиромъ, твердая углекислота лучше проводитъ теплоту и потому примѣняется для полученія низкихъ температуръ; такъ въ безвоздушномъ пространствѣ эта смѣсь даетъ температуру = (−140°).

Въ водѣ углекислый газъ растворяется довольно обильно по сравненію съ постоянными газами: при 0° 1 об. H_2O растворяетъ 1,8 объемовъ CO_2. Такой растворъ углекислоты въ водѣ имѣетъ свойства слабой кислоты, напримѣръ, съ основаніями даетъ соли, окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красноватый цвѣтъ, исчезающій при высыханіи бумажки, вслѣдствіе улетучиванія углекислаго газа. Но самый твердый - уголь-

ная кислота - не получена, такъ какъ легко распадается на ангидридъ и воду. Соли-ея являются весьма прочными; всѣ они имѣютъ такой составъ, какъ-будто-бы произошли отъ гидрата состава H_2CO_3: Na_2CO_3, $CaCO_3$ и т. п. Большая часть ея солей нерастворимы. Исключеніе составляютъ соли щелочныхъ металловъ: K, Na, NH_4, Li, хотя углекислый литій уже растворяется плохо. Особенно легко получаются характерные осадки солей щелочно-земельныхъ металловъ: Ca, Ba, Sr и Mg, для которыхъ нѣкоторыя изъ кислыхъ солей еще растворимы, но среднія-нѣтъ. Этимъ пользуются, какъ для качественнаго, такъ и для количественнаго опредѣленія углекислаго газа. Если взять напримѣръ, гидратъ окиси барія и взбалтывать его съ атмосфернымъ воздухомъ, то при этомъ получается осадокъ, по количеству котораго можно судить о содержаніи углекислоты въ воздухѣ.

Окись углерода CO.

Окись углерода образуется при неполномъ сгораніи угля, а также при пропусканіи углекислаго газа черезъ раскаленный уголь.

$$C + CO_2 = 2CO.$$

Для полученія-же чистой CO пользуются свойствомъ H_2SO_4 отнимать воду и даже

элементы воды отъ всевозможныхъ соединеній, въ которыхъ они присутствуютъ. Такова, напримѣръ, дѣйствіе H_2SO_4 на щавелевую кислоту: сѣрная кислота отнимаетъ отъ нея воду, причемъ образуется ангидридъ щавелевой кислоты C_2O_3, который тотчасъ-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, немѣняющій запаха, весьма трудно сгущаемый въ жидкость и весьма мало растворимый въ водѣ. По своему химическому характеру она замѣчательна тѣмъ, что способна ко многимъ реакціямъ соединенія, такъ какъ представляетъ изъ себя вещество, недостающее предѣла насыщенія, который свойственъ углероду. Такъ, CO легко воспламеняется и горитъ на воздухѣ слабо-свѣтящимся синимъ пламенемъ; смѣсь ея съ кислородомъ взрываетъ отъ дѣйствія искры. Вслѣдствіе своей легкой окисляемости, окись углерода дѣйствуетъ, какъ сильный возстановитель, отнимая О отъ многихъ тѣлъ при нагрѣваніи, причемъ сама переходитъ въ CO_2; такъ напримѣръ, если черезъ накаленную окись мѣди пропустить CO, то получается металлическая мѣдь и CO_2: Cu

рящія тѣла въ окиси углерода тухнутъ; только К разлагаетъ ее при накаливаніи съ выдѣленіемъ свободнаго угля.

При вдыханіи газа въ небольшомъ количествѣ окись углерода дѣйствуетъ, какъ сильный ядъ, и это вредное ея дѣйствіе на организмъ обусловливается тѣмъ, что она съ гемоглобиномъ крови даетъ такое-же молекулярное соединеніе, какое даетъ и кислородъ. Такое-же молекулярное соединеніе съ гемоглобиномъ крови образуетъ, между прочимъ, и CO_2, но если на соединеніе гемоглобина съ CO_2 подѣйствовать кислородомъ, то этотъ послѣдній вытѣснитъ CO_2; изъ соединенія-же гемоглобина съ CO, кислородъ окиси углерода не вытѣсняетъ.

Вредное дѣйствіе угара также обусловливается окисью углерода, образующейся въ печахъ, если трубы закрыты слишкомъ рано. Окись углерода, какъ мы уже сказали, запаха не имѣетъ. Характерный-же запахъ угара есть лишь счастливая случайность; запахъ этотъ зависитъ отъ тѣхъ нагорѣвшихъ частей дерева, которыя остались еще въ печи и которыя раскисляютъ при высокой температурѣ. CO_2 въ C

Въ дополненіе къ статьѣ объ CO_2 и CO упомянемъ еще объ одномъ углеродистомъ соединеніи, именно: „хлорокиси углерода-$COCl_2$", называемой иначе „фосгеномъ". Окись углерода, какъ мы уже говорили, есть соединеніе ненасыщенное (въ немъ

изъ 4 сродствъ углерода только 2 насыщены двухъ-атомнымъ кислородомъ); въ немъ есть еще свободное углеродное сродство. Этимъ объясняется то, что CO соединяется съ энергичными металлами, напримѣръ, съ Cl. Соединеніе $COCl_2$ получается прямымъ соединеніемъ CO съ Cl подъ вліяніемъ прямого солнечнаго свѣта и представляетъ собою безцвѣтный газъ, удушливаго запаха, легко сжижающійся въ жидкость, кипящую при 8°.

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, подобно CO_2, прямымъ соединеніемъ S съ C, если пары сѣры пропускать черезъ накаленный уголь. CS_2 имѣетъ обширное примѣненіе въ техникѣ, между прочимъ, какъ хорошій растворитель, почему и готовится въ большихъ количествахъ. Обыкновенно для этого поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Глиняная реторта, имѣющая горлу большой банки, вмазывается въ печь, дающую высокую температуру (ярко-красн. кал.). Черезъ горло этой реторты проходятъ двѣ трубки: одна отводящая и другая широкая стеклянная, доходящая до самаго дна сосуда. Реторта наполняется кусками древеснаго угля, а черезъ стек-

сторовую трубку бросаютъ въ нее куски сѣры, которая, падая внизъ, плавится, переходитъ въ пары, а эти послѣдніе, проходя черезъ слой накаленнаго угля, даютъ CS_2, который и проходитъ сначала черезъ вульсрову склянку, гдѣ скрубается S, не вошедшая въ реакцію, а потомъ въ сильно охлаждаемый хлористый. Первый продуктъ обыкновенно бываетъ нечистъ, а содержитъ нѣкоторыя примѣси, главнымъ образомъ S и SO_2. Для освобожденія отъ примѣсей CS_2 промываютъ въ слабомъ растворѣ углекислой щелочи, отнимающей кислоту, 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 котораго 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 изъ себя безцвѣтную, сильно преломляющую свѣтъ жидкость съ довольно пріятнымъ эфирнымъ запахомъ. Онъ весьма летучъ, кипитъ при 47°, чрезвычайно легко воспламеняется и горитъ синеватымъ пламенемъ, образуя углекислый и сѣрнистый газы. Воспламеняется

онъ гораздо легче другихъ горючихъ веществъ, напримѣръ, сѣрнаго эѳира: для того, чтобы онъ воспламенился достаточно прикосновенія къ нему нагрѣтой стеклянной палочки и, какъ показываетъ опытъ, смѣсь его паровъ съ воздухомъ воспламеняется уже при 150°. Въ качествѣ аналога CO_2, сѣрнистый углеродъ имѣетъ кислотныя свойства. Въ водѣ онъ нерастворимъ, но въ щелочахъ, особенно въ сѣрнистыхъ растворяется очень легко, давая сульфосоли:

$$CS_2 + K_2S = K_2CS_3.$$

Одно изъ замѣчательныхъ свойствъ CS_2 - это его способность легко растворять многія вещества, нерастворимыя въ другихъ жидкостяхъ, напримѣръ, фосфоръ, сѣру, каучукъ. На этомъ основано главнымъ образомъ его примѣненіе въ техникѣ; другое примѣненіе его основано на вредномъ дѣйствіи его паровъ на мелкіе организмы, почему онъ и употребляется противъ филлоксеры, на югѣ Россіи - для истребленія сусликовъ и т. п.

Соединенія углерода съ азотомъ.

Во всѣхъ соединеніяхъ углерода съ азотомъ принимаютъ существованіе особой одноатомной

группы (CN), называемой „синородомъ" или „цианомъ". Группа эта во многихъ отношеніяхъ является сходной съ галлоидами; такъ, она способна прямо соединяться съ металлами K, Na; образуя соли, подобныя галлоидными солямъ этихъ металловъ. Такъ, K при нагрѣваніи горитъ въ синородѣ, давая синородистый калій KCN, подобный KCl, что видно изъ слѣдующихъ реакцій двойного обмѣна

$$KCN + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCN$$
$$KCl + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCl,$$

словомъ, эта группа реагируетъ, какъ самостоятельный элементъ. Сходство этой группы съ самостоятельнымъ элементомъ видно и изъ слѣдующаго весьма характернаго для ангидрида обстоятельства, а именно: въ свободномъ состояніи частица (CN) не существуетъ, а тотчасъ-же по выдѣленіи она сдваивается, т. е. принимаетъ видъ $(CN)_2$ или C_2N_2, подобно Cl, существующему въ свободномъ состояніи только въ видѣ двухатомной частицы.

Въ виду этихъ свойствъ синорода ему и былъ предложенъ особый знакъ, какъ элементу: Cy.

Полученіе. Углеродъ съ азотомъ прямо не соединяются, что и слѣдовало ожидать въ виду индифферентности ихъ обоихъ при низкихъ температурахъ. При накаливаніи соединеніе это также не происходитъ, но при

накаливаніи въ присутствіи щелочей углеродъ съ азотомъ соединяются, въ силу прибавочнаго сродства металла основанія къ имѣющемуся образоваться ціану. 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 слѣдующимъ образомъ: берутъ органическія азотистыя вещества преимущественно животнаго происхожденія: рога, шерсть, копыта, обрѣзки кожи и т. п., смѣшиваютъ ихъ съ поташемъ K_2CO_3 и желѣзомъ подвергаютъ сильному накаливанію. При этомъ органическія вещества разрушаются, образуя C и N, которые, находясь въ состояніи выдѣленія, образуютъ CN, а этотъ послѣдній, соединяясь съ каліемъ поташа, даетъ синеродистый калій KCN, который и извлекается выщелачиваніемъ. На практикѣ обыкновенно готовятъ не прямо KCN, а его двойную соль $4KCy.FeCy_2$, такъ называемую „желтую кровяную соль", для чего къ смѣси органическихъ веществъ съ поташемъ прибавляютъ еще желѣза. Причина, почему предпочитаютъ готовить не KCN, а желтую кровяную соль, слѣдующая: желтая кровяная соль употребляется гораздо больше, чѣмъ KCy, такъ какъ она гораздо прочнѣе, хорошо кристаллизуется, благодаря чему можетъ быть

получена очень чистой, и наконецъ, въ противоположность HCy, - нядовита. - Свободный синеродъ получается при прокаливаніи синеродистой ртути $HgCy_2$, которая легко при этомъ разлагается на ртуть и синеродъ:

$$HgCy_2 = Hg + Cy_2$$

„Синеродъ" - есть безцвѣтный газъ, съ особымъ острымъ запахомъ, крайне ядовитый, какъ и большинство его соединеній; загущенный на воздухѣ, онъ горитъ красноватымъ пламенемъ, образуя Co_2 и N. - Кромѣ газообразнаго синеродя извѣстно и другое его видоизмѣненіе. Если при добываніи Cy довести реакцію разложенія $HgCy_2$ до конца, то въ ретортѣ остается бурое порошковатое вещество, представляющее собой видоизмѣненіе ціана, такъ называемый „параціанъ"; это тотъ-же ціанъ, но лишь въ уплотненномъ состояніи: $(CN)_3$ - вещество весьма прочное, лишь при продолжительномъ нагрѣваніи переходящее въ обыкновенное видоизмѣненіе ціана (CN). Это явленіе уплотненія, носящее названіе „полимеризаціи", является весьма характернымъ вообще для ціанистыхъ соединеній; такъ извѣстны соединенія: $CyCl$, Cy_3Cl_3, $HCN - H_3C_3N_3$ и т. п.

Соединенія синерода.

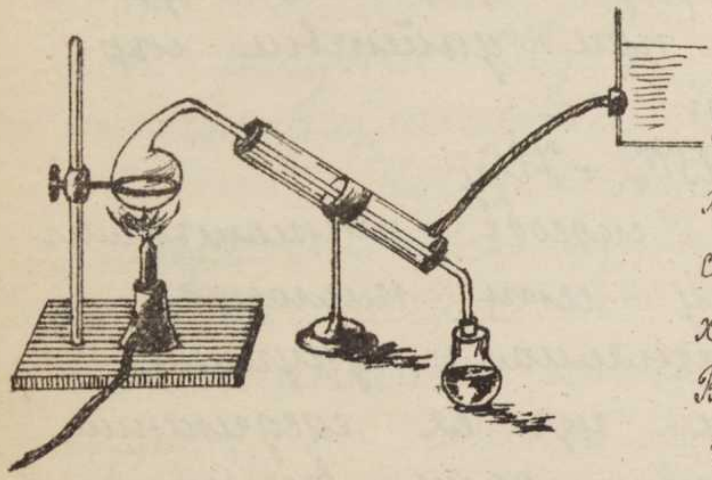
Съ водородомъ ціанъ даетъ соединеніе, подобное галлоидо-водороднымъ кислотамъ, - „синеродисто-

-водородную" или „синильную" кислоту - HCN. Кислота эта получается совершенно аналогично кислотам галлоидоводородным, т.е. из синеродистых металлов при действии серной кислоты. Например:

$$KCN + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCy.$$

Но на практике этот способ непригодным 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: сразу выделяется масса HCN, которая не может быть вся уловлена, что по причине ея летучести и сильной ядовитости представляется весьма опасным. Поэтому вместо KCy употребляют так называемую „желтую кровяную соль" или железисто-синеродистый калий $4KCy.FeCy_2$, представляющую собою двойную соль синеродистого калия с синеродистою солью железа, соединение гораздо более прочное, чем KCy. При действии H_2SO_4 желтая кровяная соль разлагается, выделяя правильную струю синильной кислоты, которую можно регулировать подогреванием. Въ виду сильной ядовитости и летучести синильной кислоты ее не готовят прямо безводную, а сперва водный раствор ея, причем принимают

различныя предосторожности. Конецъ реторты, (чер. 48) въ которой получается смѣсь $4KCy$ $FeCy_2$ и H_2SO_4, отогнутъ кверху и соединенъ слѣпо съ обратнымъ холодильникомъ, а послѣдній съ пріемникомъ, также хорошо охлаждаемымъ. Выдѣляющаяся при нагрѣваніи синильная кислота смѣшана съ парами воды; пары эти сгущаются еще въ носикѣ реторты и спекаютъ каплями обратно; синильная-же кислота проходитъ далѣе, охлаждается и сгущается въ пріемникѣ. Такимъ образомъ получается все-таки водная кислота, такъ какъ часть паровъ воды достигаетъ пріемника. Въ такую кислоту вносятъ осторожно (во избѣжаніе нагрѣванія) хлористый кальцій $CaCl_2$, поглощающій воду, и продолжаютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока хлористый кальцій не перестанетъ расплываться. Такъ какъ HCN, будучи растворима въ водѣ, совершенно нерастворима въ водномъ растворѣ $CaCl_2$, то она всплываетъ наверхъ; ее сливаютъ и перегоняютъ осторожно при слабомъ нагрѣваніи. жидкости и при сильномъ охлажденіи пріемника.



Синильная кислота есть безцвѣтная, лету-

чая жидкость, обладающая характерным запахом горького миндаля, уд. в. 0,7 и съ точкою кипѣнія = 26°. Она представляетъ собою соединеніе весьма непрочное, почему сохраняться долго не можетъ; особенно легко разлагается, даже подъ вліяніемъ свѣта, безводная синильная кислота; въ водныхъ-же растворахъ она является нѣсколько постояннѣе. Водный растворъ ея разлагается такимъ образомъ, что выдѣляется амміакъ и муравьиная кислота, которыя и соединяются между собою, образуя муравьино-кислый аммоній:

$$HCN + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3.$$
$$CH_2O_2 + NH_3 = CH(NH_4)O_2.$$

При разложеніи безводный HCN происходятъ разнообразныя и пока еще не изслѣдованныя реакціи, но во всякомъ случаѣ замѣчается выдѣленіе газовъ (N). Поэтому весьма опасно сохранять безводную синильную кислоту въ запаянныхъ сосудахъ, которые 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 производитъ полный параличъ всей нервной системы. Въ виду этого ея дѣйствія, она въ весьма малыхъ дозахъ употребляется въ медицинѣ, какъ средство, успокаиваю-

щую нервную систему (лавровишневыя капли). Синильная кислота образуется при раздроблении зерень нѣкоторыхъ плодовъ: миндаля, вишни, сливы и т. п. Въ зернахъ этихъ плодовъ собственно не содержится готовой синильной кислоты; эта послѣдняя, какъ мы уже сказали, образуется лишь при растираніи этихъ зерень когда появляется и характерный запахъ горькаго миндаля. Это обстоятельство объясняется слѣдующимъ образомъ. Въ горькомъ миндалѣ находится вещество, принадлежащее къ разряду „глюкозидовъ", т. е. веществъ, содержащихъ въ своей основѣ сахарную частицу, въ которой H замѣщается различными группами. Такое вещество, содержащееся въ горькомъ миндалѣ носитъ названіе „амигдалина"; оно можетъ быть извлечено различными способами и представляетъ собою бѣлое кристаллическое вещество, способное подъ вліяніемъ различныхъ условій присоединять къ себѣ воду и при этомъ распадаться на три вещества: 1/ синильную кислоту HCN; 2/ сахаръ или „глюкозу" $C_6H_{12}O_6$ и 3/ „бензойный альдегидъ" C_7H_6O. Въ зернахъ миндаля содержится и еще другое вещество „эмульзинъ", способное дѣйствовать на амигдалинъ въ такомъ направленіи, что этотъ послѣдній будетъ присоединять и себѣ воду и, слѣдовательно, разлагаться. Эмульзинъ при этомъ измѣняется, какъ ферментъ, т. е.

(сродильное вещество) одним лишь своим присутствием, не принимая самъ активнаго участія. Амигдалинъ и эмульзинъ находятся въ миндалѣ въ различныхъ несообщающихся между собою ячейкахъ, чѣмъ и объясняется то обстоятельство, что зерна миндаля, не будучи разтерты, не пахнутъ; при разтираніи 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 синильной кислоты, прописанной въ извѣстной опредѣленной дозѣ, внося вычисленное количество амигдалина въ сладкое миндальное молоко.

Соединеніе синерода съ галлоидами.

Съ галлоидами CN соединяется прямо, образуя соединенія въ тѣхъ отношеніяхъ, какъ хлоръ, хлористый синерод $CyCl$. „Хлористый синерод - $CyCl$" получается при дѣйствіи Cl на HCN:

$$HCy + Cl_2 = HCl + CyCl.$$

Если реакція эта происходитъ въ разсѣянномъ свѣтѣ, то продуктомъ ея является хлористый синеродъ $CyCl$ въ видѣ жидкости; если-же реакція идетъ при дѣйствіи прямого солнечнаго свѣта, то получается твердое тѣло, представляющее собой тотъ-же $CyCl$, но съ уплотненной частицей, а именно: Cy_3Cl_3.–

Подобно галлоидамъ, синеродъ способенъ давать и кислородныя кислоты; такая кислородная кислота для него извѣстна лишь одна: „синеродная" или „ціановая", соотвѣтствующая кислотѣ хлорноватистой.

Калійная соль этой кислоты можетъ быть легко получена при прокаливаніи синеродистаго калія KCy съ веществами, содержащими избытокъ кислорода. Это полученіе основано на легкой окисляемости синеродистаго калія, почему послѣдними часто и пользуются въ лабораторіяхъ для реакцій раскисленія многихъ веществъ. Для приготовленія ціановокалійной соли обыкновенно сплавляютъ KCN съ суриковъ, представляющимъ собой окисель свинца, состава Pb_3O_4, соединеніе непрочное, легко отдающее избытокъ своего кислорода и переходящее при этомъ въ окисель состава PbO. По окончаніи реакціи будетъ имѣть окисель свинца PbO, въ водѣ нерастворимый, и ціановокислый калій $KCNO$, растворимый въ водѣ, который, слѣдовательно, и легко отдѣлить выщелачиваніемъ.

Циановo-кислый калій служитъ для полученія всѣхъ другихъ соединеній циановой кислоты. Но свободную циановую кислоту изъ него по общему способу получить нельзя, т. е. дѣйствуя кислотой на ея соли, и это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что циановая кислота въ присутствіи воды разлагается:

$$CNOH + H_2O = CO_2 + NH_3,$$

и извѣстна лишь въ безводномъ состояніи. Поэтому для приготовленія циановой кислоты, избираютъ другой путь; именно для этой цѣли употребляютъ ея полимерное соединеніе, такъ называемую „ціануровую" кислоту $C_3N_3H_3O_3$, представляющую собою ту-же циановую кислоту, но только съ утроеннымъ количествомъ атомовъ въ частицѣ. Эта послѣдняя при нагрѣваніи разлагается, образуя 3 частицы циановой кислоты $CyHO$. Свободная циановая кислота представляетъ собою жидкость съ острымъ запахомъ, весьма непрочную, легко переходящую при измѣненіи температуры въ свой прочный полимеръ - ціануровую кислоту. Изъ солей ея наиболѣе замѣчательна амміачная соль $CN(NH_4)O$, получаемая изъ циановой кислоты $CNHO$ насыщеніемъ ея амміакомъ NH_3, или-же при взаимодѣйствіи ціановокаліевой соли съ нашатыремъ:

$$CNOK + NH_4Cl = KCl + CN(NH_4)O.$$

Эта амміачная соль замѣчательна по слѣдующему обстоятельству: если ее нагрѣть, то

въ ней происходитъ перемѣщеніе атомовъ, результатомъ котораго является вещество, вырабатываемое животными организмами, именно „мочевина" которая, какъ показываетъ само названіе, находится въ мочѣ животныхъ и представляетъ собою продуктъ окисленія различныхъ азотистыхъ соединеній, поступающихъ въ организмъ. Реакція Либиха, произведенная въ 1828 году Вёлеромъ, имѣла весьма важныя послѣдствія, такъ какъ мочевина была первымъ изъ веществъ, вырабатываемымъ животнымъ организмомъ, которое удалось получить искусственно изъ чистыхъ неорганическихъ. Раньше полагали, что органическія вещества могутъ образовываться только въ организмахъ подъ вліяніемъ таинственной жизненной силы, но съ этого времени синтезъ органическихъ соединеній значительно двинулся впередъ, и въ настоящее время очень многія изъ этихъ веществъ могутъ быть получены въ лабораторіяхъ. Мочевина есть такъ называемый „карбамидъ" или иначе: „амидъ угольной кислоты" (амидъ есть группа NH_2). Въ угольной кислотѣ H_2CO_3, какъ двухосновной ($CO{-}OH$) одинъ или оба водныхъ остатка могутъ быть замѣщены амидной группой NH_2. Мочевина и представляетъ собою угольную кислоту, въ которой оба водныхъ остатка

замѣщены NH_2, т. е. структурная формула ея такова: $CO \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$.

Если сопоставимъ теперь формулу мочевины съ формулойціановo-амміачной соли $Cy(NH_4)O$, то замѣтимъ, что составъ ихъ одинъ и тотъ-же, который можно выразить эмпирической формулой CN_2H_4O, но расположеніе атомовъ въ той и другой соединеніи различно: въ мочевинѣ оба водорода находятся въ аммидныхъ группахъ, синерудной-же группы совсѣмъ нѣтъ, расположеніе-же атомовъ въ амміачной соли должно быть представлено такимъ образомъ: $C \equiv O - NH_4$. Мочевина есть кристаллическое бѣлое вещество, легкоплавкое и легко растворяющееся въ водѣ. При продолжительномъ нагрѣваніи или еще лучше при пропусканіи хлора черезъ расплавленную мочевину, она переходитъ, выдѣляя амміакъ, въ кислоту ціануровую:

$$3Cy(NH_4)O = Cy_3H_3O_3 + 3NH_3.$$

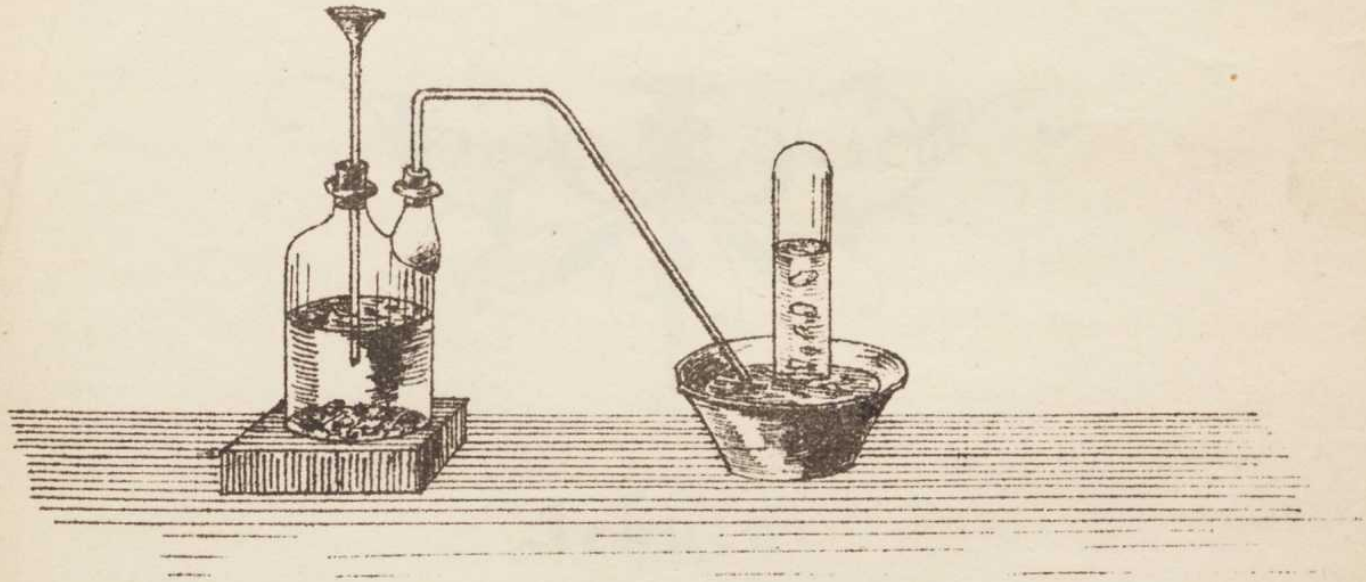
Этимъ путемъ ціануровая кислота и получается. Это есть кристаллическое тѣло, растворимое въ водѣ, при продолжительномъ нагрѣваніи, какъ мы уже знаемъ, переходящее въ кислоту ціановую.

Подобно другимъ элементамъ, ціанъ имѣетъ сѣрнистыя производныя, подобныя его кислороднымъ соединеніямъ. Такъ, для него извѣстна „сѣрно-ціановая" или „родановая"

кислота $CNHS$, аналогичная ціановой кислотѣ $CyHO$. Ея калійная соль – „роданистый калій – $CNSK$" получается весьма легко сплавленіемъ синеродистаго калія KCy съ сѣрою. Роданистый калій употребляется въ анализѣ, какъ самый чувствительный реактивъ на соли окиси цинка. При прилитіи его къ раствору, содержащему какую-либо соль окиси цинка, послѣдній окрашивается въ темно-малиновый цвѣтъ, оставаясь при этомъ прозрачной. Реактивъ этотъ настолько чувствителенъ, что съ помощью его можно открыть малѣйшіе слѣды цинка. Окрашиваніе это происходитъ вслѣдствіе образованія родановаго цинка; но такъ какъ родановое цинкъ разлагается избыткомъ роданистаго калія, то поэтому слѣдуетъ опасаться прилитія избытка этого послѣдняго, особенно при открытіи слѣдовъ цинка.

Изъ другихъ солей родановой кислоты заслуживаетъ еще вниманія родановая соль окиси ртути, получающаяся при сливаніи крѣпкихъ растворовъ роданистаго калія и хлорной ртути, въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка. Будучи собранъ на фильтрѣ и высушенъ, онъ обладаетъ способностью горѣть, причемъ замѣчается змѣ-

другого явленія: закрѣпленный кусочекъ при сгораніи даетъ массу пепла несоотвѣтственно большихъ размѣровъ въ сравненіи съ взятымъ количествомъ синегородистой ртути. Такъ какъ при этомъ онъ образуетъ длинную вьющуюся ленту, то это и дало повода назвать это соединеніе, употреблявшееся въ недавнее время, какъ игрушка, но запрещенное вслѣдствіе своей ядовитости, „фараонового змѣя."



Конецъ.

Издатель: А. Ивановъ

Неорганическая химія.

Лекціи
проф. А. Колли.

Часть II.

Металлы.

1897/8 г.

Термохимія.

Извѣстно, что элементы способны соединяться между собою и, разъ соединившись уже сами собою не разъединяются, а полученное отъ соединенія новое тѣло существуетъ въ качествѣ недѣлимаго до тѣхъ поръ, пока посторонняя энергія его не разложитъ. Изъ этого мы вправѣ заключить, что между атомами различныхъ элементовъ существуетъ нѣкоторая притягательная сила, заставляющая элементы соединяться другъ съ другомъ и въ то-же время служащая причиной, удерживающей разнородные элементы въ полученномъ соединеніи и придающей этому соединенію извѣстную степень прочности. Силу эту называютъ „химическимъ сродствомъ", и такъ какъ, какъ показываетъ опытъ, проявленіе этой сѣлы между двумя элементами, способными соединяться, обнаруживается всегда при однихъ и тѣхъ-же условіяхъ и съ одною и той-же энергіей (напримѣръ, водородъ и кислородъ только при нагрѣваніи приблизительно до 700° или при прохожденіи электрической искры соединяются со взрывомъ, образуя воду), то изъ этого мы заключаемъ, что химическое сродство для каждыхъ двухъ извѣстныхъ элементовъ есть сила постоянная.

Съ другой стороны мы знаемъ, что стремленіе къ соединенію между различными элементами далеко не одинаково, а это даетъ намъ право заклю-

чить о неодинаковости силы сродства между различными элементами. Эта неодинаковость сродства выражается двояко: во-1-хъ, во внѣшней энергіи самой реакціи соединенія. (напримѣръ, H съ O соединяются съ очень большой энергіей: соединеніе это сопровождается большимъ выдѣленіемъ тепла, взрывомъ; другіе-все элементы съ тѣмъ-же кислородомъ соединяются съ гораздо меньшей энергіей; напримѣръ, Cu соединяется съ O лишь при нагрѣваніи и при этомъ внѣшнимъ образомъ не наблюдается никакого выдѣленія тепла: соединеніе не сопровождается, ни свѣтомъ, ни взрывомъ); во2-хъ) главнымъ образомъ въ способности элементовъ вытѣснять одинъ элементъ другой изъ ихъ соединеній, напримѣръ, Cl вытѣсняетъ Br, I изъ ихъ соединеній, мѣдь вытѣсняетъ ртуть изъ ея солей и въ свою очередь сама вытѣсняется цинкомъ.- Эта неодинаковость силы сродства между различными элементами имѣетъ весьма важное значеніе. Если мы обратимъ вниманіе на всѣ химическіе процессы, какъ природные, такъ и производимые волею человѣка, и постараемся найти ихъ причину, то увидимъ, что огромное большинство этихъ процессовъ основано именно на этой неодинаковости сродства. Возьмемъ, напримѣръ, операцію выплавки металловъ изъ рудъ; здѣсь при накаливаніи, напримѣръ, мѣдной руды съ углемъ получается металлическая мѣдь, и это основано на томъ, что уголь имѣетъ большое сродство къ кислороду,

чъмъ медь, которую онъ и вытѣсняетъ. Точно такъже въ операціи приготовленія мыла - при нагрѣваніи жира съ ѣдкимъ натріемъ NaHO получается мыло, представляющее собою натровыя соли органическихъ кислотъ, содержащихся въ жирахъ, и глицеринъ, благодаря тому, что ѣдкій натръ, какъ болѣе сильное основаніе, чѣмъ глицеринъ, имѣетъ бо́льшее сродство къ органическимъ кислотамъ, содержащимся въ жирѣ, чѣмъ этотъ послѣдній. Наконецъ и физіологическая область явленій основана на той-же неодинаковости сродства: такъ, процессъ дыханія основанъ на томъ, что главные элементы органическихъ тканей - углеродъ и водородъ - имѣютъ бо́льшее сродство къ вдыхаемому кислороду, чѣмъ другъ къ другу.

Изъ сказаннаго не трудно понять, какъ важно было-бы имѣть точное мѣрило силы сродства: если-бы могли сравнить и точно измѣрить силы сродства различныхъ элементовъ и выразить ихъ числами, то тогда не только цѣлыя массы существующихъ сраствовъ нашли-бы себѣ объясненіе, но и мы получили-бы возможность предсказывать новыя реакціи.

Попытки опредѣлить величину сродства, если не количественно, то хотя качественно, были сдѣланы очень давно, но всѣ онѣ оказались неудачными. Такъ, еще въ XVIII столѣтіи Бергманъ составилъ „таблицы сродства", располагавъ всѣ элементы въ рядъ такимъ образомъ, что крайніе

члены ряда представляли собою элементы самые противоположные по свойствам: с одного конца ряда стоял K наиболее энергичный из известных в то время металлов, с другой - O - наиболее энергичный металлоид; далее, начиная с K, спускаясь ниже по этому ряду, элементы располагались по степени их энергии таким образом, что каждый предыдущий член ряда был энергичнее последующего и вытеснял его из его соединений; таким образом за K следовали непосредственно металлы Na, Li, Ba, перед O стояли Cl, Br, J. Такого-же типа ряд составил Бергман и для кислот и оснований, располагая как тех, так и другие по степени их энергии: K_2SO_4, NH - KHO, NaHO. Но как мы уже сказали, эта попытка Бергмана определить относительныя величины сродства различных тел оказалась неудачной, в виду того, что явилось много необъяснимых противоречий заставивших в конце концов отказаться от этих таблиц. Так, оказалось, что таблицы эти выражают правильно степени сродства лишь по отношению к одному какому-нибудь элементу, но для выражения степени сходства по отношению к какому-нибудь другому элементу, они оказываются несостоятельными. Например, серебро, представляющее вообще элемент с слабой металлической энергией, по отношению к хлору становится в этой таблице выше многих других металлов с

гораздо большей энергіей; по отношенію-же къ сѣрѣ - порядокъ таблицы долженъ быть совсѣмъ другой. Второе затрудненіе, возникающее при употребленіи этихъ таблицъ, состоитъ въ томъ, что, какъ оказывается, реакціи идутъ совсѣмъ иначе, смотря по тому, будутъ-ли они происходить въ водномъ растворѣ или-же въ отсутствіи воды. Такъ, какъ мы уже знаемъ изъ курса металлоидовъ, если разболтать J въ водѣ и пропускать черезъ эту смѣсь H_2S, то происходитъ реакція съ образованіемъ HJ и S; но при дѣйствіи H_2S на J въ сухомъ видѣ такая реакція не только не происходитъ, но даже идетъ прямо обратная реакція:

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

Наконецъ, главная несостоятельность таблицъ состоитъ въ томъ, что онѣ нерѣдко приводятъ къ ложному заключенію. Напримѣръ, если предположимъ, что имѣемъ систему 4хъ элементовъ: K, H, Cl и $Bч$, изъ которыхъ K несомнѣнно энергичнѣе H, а Cl - энергичнѣе $Bч$, то, приведя эту систему элементовъ въ такія условія, что они могутъ реагировать между собою, мы вправѣ ожидать по таблицѣ Бергмана образованія соединеній KCl и $HBч$; на дѣлѣ-же оказывается, что въ результатѣ взаимодѣйствія получаются соединенія $KBч$ и HCl.

Эти необъяснимыя противорѣчія и заставили отказаться отъ попытокъ опредѣлить относительныя величины сродства элементовъ путемъ рас-

положенія ихъ въ ряды, и послѣ этого вопросъ о способѣ измѣренія силы сродства на долгое время оставался открытымъ. Только когда въ 1842 году Робертомъ Майеромъ, Джоулемъ и др. была установлена механическая теорія тепла – это важнѣйшее пріобрѣтеніе новѣйшей науки, – ученые обратили вниманіе на сторону, почему-то ранѣе совершенно упускавшуюся изъ виду – на тѣ тепловыя явленія, которыя сопровождаютъ химическія реакціи. Изслѣдуя эти послѣднія съ точки зрѣнія количества выдѣляющагося тепла, они пришли къ заключенію, что количество тепла, выдѣляющагося при образованіи какого-либо химическаго соединенія, можетъ служить точнымъ мѣриломъ сродства его составныхъ частей, на справедливость чего указываетъ то обстоятельство, что чѣмъ больше выдѣляется тепла при образованіи какого-нибудь соединенія, тѣмъ, какъ показываетъ опытъ, это соединеніе прочнѣе. Тогда-же было обращено вниманіе и на числа, выражающія количества тепла: ученые Фавръ и Зильберманъ произвели много точныхъ работъ въ этомъ направленіи и собрали значительное количество числовыхъ данныхъ. Но эти числа долгое время не могли получить прямого примѣненія; они представляли необработанный сырой матеріалъ и въ отношеніи полезности мало чѣмъ разнились отъ Берлановскихъ „таблицъ сродства": они требовали освѣщенія со стороны теоріи, они ждали идеи, мысли, обобщенія.

Такая теоретическая разработка наблюдавшихся фактов и была сделана въ 70-хъ годахъ французскимъ ученымъ Бертло. Онъ въ своихъ статьяхъ, а также въ своемъ капитальномъ сочиненіи „Essai de mécanique chimique, fondée sur la Thermochimie" привелъ эти факты въ строгій порядокъ и установилъ принципы, которые освѣщаютъ многіе изъ этихъ фактовъ считавшіеся прежде необъяснимыми, и указываютъ на существованіе законности во многихъ явленіяхъ, гдѣ ранѣе эту законность только подозрѣвали. На ряду съ именемъ Бертло слѣдуетъ упомянуть и о другомъ ученомъ, занимавшимся этимъ вопросомъ, о датскомъ ученомъ Томсенѣ, которому наука обязана главнымъ образомъ большимъ количествомъ числовыхъ данныхъ. Благодаря преимущественно трудамъ этихъ двухъ ученыхъ, данныя относительно количества тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ, настолько разросмись и пріобрѣли такую важность, что изъ нихъ составился особый отдѣлъ химіи – „термохимія", занимающаяся изслѣдованіемъ зависимости между химическими реакціями и сопровождающими ихъ тепловыми явленіями. Въ настоящее время уже установлено нѣсколько положеній, выражающихъ эту зависимость, но прежде чѣмъ перейти къ нимъ, необходимо упомянуть о самомъ способѣ измѣренія тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ.

Методъ измѣренія количества тепла выдѣляемаго при химическихъ реакціяхъ.

Способы измѣренія количества тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ, по существу ничѣмъ не отличаются отъ способовъ, принятыхъ въ физикѣ, въ ея отдѣлѣ - калориметріи. Обыкновенно реакцію заставляютъ идти въ особоустроенныхъ снарядахъ - калориметрахъ среди опредѣленной массы воды, температура которой точно опредѣляется до начала опыта; опредѣляя затѣмъ повышеніе температуры воды по окончаніи опыта и, сообразуясь съ теплоемкостью матеріаловъ, изъ которыхъ сдѣланъ калориметръ, и вычисляютъ количество тепла, выдѣлившагося во время реакціи.

При всѣхъ этихъ изслѣдованіяхъ, какъ требующихъ большой точности, принимаются различныя предосторожности, въ общихъ чертахъ тѣ-же, какія принимаются и въ физикѣ, и о которыхъ мы здѣсь упоминать не будемъ. Упомянемъ лишь объ одномъ весьма интересномъ пріемѣ, введенномъ Томсеномъ и служащемъ для устраненія вліянія охлажденія, производимаго лучистой теплотой. Пріемъ этотъ состоитъ въ слѣдующемъ: дѣлаютъ сначала предварительный опытъ съ

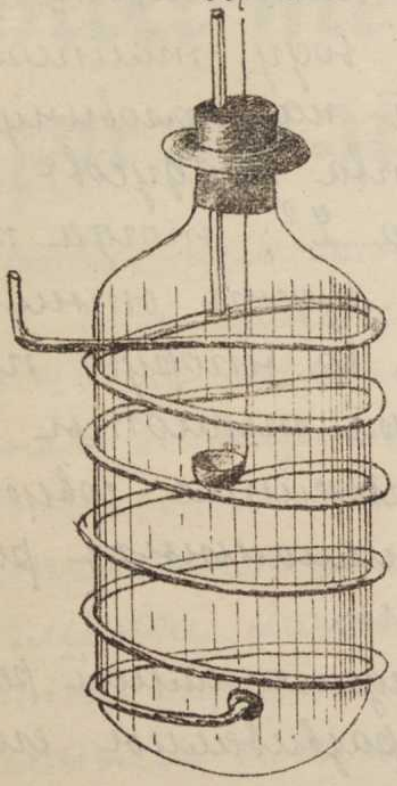
определенным количеством вещества и замечают на сколько градусов повышается температура калориметра; положим она повышается на 4°; зачем, приступая уже к настоящему опыту, вливают в калориметр воду, температура которой ниже комнатной на половину найденного предварительно количества градусов, в нашем случае, следовательно, на 2°; тогда первую половину опыта калориметр будет отнимать теплоту у атмосферы, а во вторую половину - отдавать; поэтому потеря теплоты во все время опыта если и не уничтожится совершенно, то будет доведена до минимальных размеров, которыми можно пренебречь.

Что касается приемов для произведения самой реакции таким образом, чтобы все развившееся его тепло передавалось массе воды, то калориметры видоизменяются сообразно с ходом реакции.

Если реакция идет в водном растворе, например, реакция между щелочью и кислотою, то и заставляют идти в самой воде калориметра, который в этом случае состоит из платинового стакана, плотно закрывающегося крышкой и помещенного в другой медный высеребренный стакан и помещенный в свою очередь в жестяной ящик с двойными стенками, между которыми находится войлок или вата. В других случаях реакцию заставляют идти в особых камерах, опускаемых в воду калориметра. Для

примѣръ опишемъ камеру, употребляемую для опредѣленія теплоты сгоранія различныхъ тѣлъ. Она состоитъ (чер. 1) изъ цилиндрическаго сосуда A изъ

чер 1



очень тонкаго стекла, внутри котораго подвѣшивается чашечка, точно взвѣшеннымъ количествомъ сжигаемаго вещества. Въ сосудъ этотъ по трубкѣ (a) вводится сжигающій газъ, напримѣръ O, а газообразные продукты горѣнія отводятся посредствомъ стекляннаго змѣевика, достаточно длиннаго для того, чтобы вся теплота, уносимая продуктами сгоранія, успѣла бы передаться водѣ калориметра.

Очень удобнымъ для опредѣленія теплоты горѣнія является также снарядъ, представляющій изъ себя запирающуюся герметически стальную бомбу. Снарядъ этотъ введенъ Бертело и носитъ названіе „калориметрической бомбы".

Единицею для опредѣленія количества тепла, выдѣляемаго химической энергіей, служитъ также, какъ и въ другихъ „калорія", т.е. количество тепла, потребное для нагрѣванія 1 гр. воды на 1°C; единица эта условно обозначается черезъ c.

Но такъ какъ методы калориметріи, несмотря на всѣ принимаемыя предосторожности, все еще не могутъ считаться вполнѣ совершенными, то числа, получаемыя въ результатѣ изслѣдованій, колеблются не только въ единицахъ, но и въ десяткахъ, а иногда даже и въ сотняхъ. (Такъ, если при первомъ опытѣ было найдено, что на 1 гр. вещества выдѣляется 1500с, то, повторяя опытъ со всѣми тѣми-же предосторожностями, легко можно получить другое число, напримѣръ, 1525с.) Это показываетъ, что числа эти можно считать абсолютно вѣрными, лишь начиная съ тысячъ, единицы-же, десятки и отчасти сотни могутъ быть и невѣрны. Поэтому Бертело предложилъ другую единицу для выраженія количества тепла, въ 1000 разъ большую, именно: количество тепла, потребное для нагрѣванія 1 кг. воды на 1°C. Эта единица называется „большой калоріей" и условно обозначается черезъ C, такъ что, напримѣръ, 1,5 C выражаетъ то-же самое количество тепла, что и 1525с. Счетъ въ большихъ калоріяхъ представляетъ то преимущество, что сокращаетъ и упрощаетъ письмо, и кромѣ того количество тепла, выраженное въ большихъ калоріяхъ, представляется уже безусловно вѣрнымъ, такъ какъ гадательныя сотыя и тысячныя обыкновенно не пишутся.

Основныя положенія термохиміи.

Всѣ безъ исключенія химическія реакціи сопровожда-

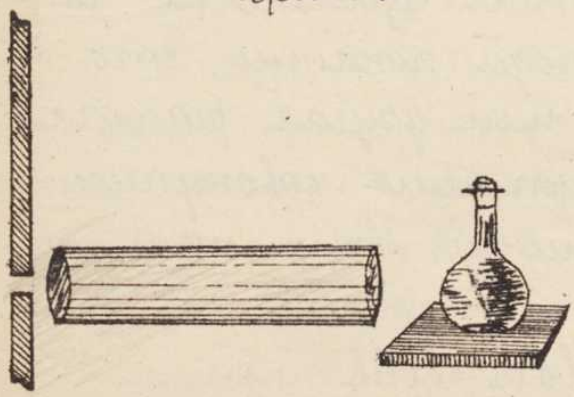
ются тепловыми явлениями, которыя выражаются или въ выдѣленіи тепла, или въ его поглощеніи. Большинство химическихъ соединеній образуется съ выдѣленіемъ тепла; реакціи образованія такихъ соединеній называются реакціями „экзотермическими": Но существуютъ соединенія, которыхъ образованіе сопровождается поглощеніемъ тепла, и реакціи образованія такихъ соединеній называются реакціями „эндотермическими". Названія эти прилагаются и къ получающимся при тѣхъ или другихъ реакціяхъ соединеніямъ; такъ, образованіе воды изъ водорода и кислорода есть реакція экзотермическая, а вода-соединеніе экзотермическое. Относительно образованія экзотермическихъ и эндотермическихъ соединеній установлены въ термохиміи слѣдующія положенія:
1) „Только тѣ реакціи идутъ сами собою, при которыхъ выдѣляется тепло; реакціи-же, при которыхъ тепло поглощается, могутъ идти не иначе, какъ при помощи посторонней энергіи."
Это положеніе требуетъ оговорки, а именно: оно имѣетъ лишь прямой смыслъ, но не обратный, т.е. не всѣ экзотермическія идутъ сами собой, безъ участія посторонней энергіи. Такъ, мы знаемъ, что реакція между HCl и NH_3, идетъ непосредственно, лишь только, эти два тѣла придутъ въ соприкосновеніе; точно также реакція между Sb и Cl. Но такія реакціи не могутъ служить типомъ всѣхъ экзотермическихъ реакцій; такъ, напротивъ, слѣдуетъ считать скорѣе исключеніемъ. Въ большинствѣ-же

случаях даже такія энергичныя реакціи, какъ напримѣръ, горѣніе P въ кислородѣ требуютъ предварительной затраты нѣкотораго количества энергіи, будетли эта послѣдняя выражаться въ формѣ тепла, свѣта, электричества или механической работы. Такъ, напримѣръ, H соединяется съ O настолько энергично, что соединеніе – это сопровождается взрывомъ, но для того, чтобы вызвать соединеніе этихъ двухъ тѣлъ, требуется затрата электрической энергіи или-же нагрѣваніе до 400°; точно также H, соединяясь съ Cl, выдѣляетъ 22C тепла, но для того, чтобы вызвать соединеніе этихъ тѣлъ, нужно выставить смѣсь ихъ на свѣтъ или нагрѣть ее. Въ этомъ явленіи однако-же нѣтъ никакого противорѣчія вышеприведенному положенію. Стоитъ только вспомнить, что элементы въ свободномъ состояніи образуютъ молекулы, и что связь атомовъ въ молекулахъ должна быть необходимо разрушена для того, чтобы элементы могли вступать въ соединенія; а это указываетъ на то, что должна быть необходимо произведена затрата нѣкотораго количества энергіи.

Необходимость этой затраты можно легко демонстрировать слѣдующимъ механическимъ примѣромъ. Если стоящій на плоскости высокій и узкій цилиндръ, слегка наклонимъ, то онъ упадетъ и при этомъ совершенно нѣкоторую работу. Здѣсь для того, чтобы получить эту работу, мы должны сначала затратить нѣкоторое количество работы

на то, чтобы вывести цилиндръ изъ его положенія равновѣсія. Затрата эта будетъ очень небольшая сравнительно съ работой, получившейся при паденіи цилиндра, но все таки безъ нея мы не могли бы получить работы паденія. Если теперь вообразимъ, что атомы въ молекулахъ элементовъ находятся въ равновѣсіи, то тогда намъ станетъ понятна необходимость предварительной затраты энергіи тѣмъ больше, чѣмъ затрата эта также весьма незначительна въ сравненіи съ количествомъ энергіи, которая затѣмъ выдѣляется при реакціи. Эту предварительную работу можно въ нѣкоторыхъ случаяхъ измѣрить и выразить въ калоріяхъ, напримѣръ, смѣсь H и O взрывается при нагрѣваніи до 400°, а отсюда, зная теплоемкости и количества O и H легко уже вычислить количество поглощеннаго тепла, которое оказывается равнымъ приблизительно 5C; это-же количество затраченнаго тепла представляется весьма ничтожнымъ въ сравненіи съ тѣмъ 68C, которое выдѣляются впослѣдствіи при соединеніи H и O. Въ другихъ случаяхъ затраченную энергію можно опредѣлить качественно. Такъ, напримѣръ, слѣдующій опытъ указываетъ на существованіе свѣтовой энергіи и на затрату этой послѣдней для возбужденія реакціи. Мы знаемъ, что если смѣсь равныхъ объемовъ H и Cl выставить на дѣйствіе солнечнаго свѣта, то произойдетъ моментальное соединеніе, сопровождаемое взрывомъ; но если эту смѣсь разбавить какимъ-нибудь индеф-

ферентным газом (например, N, CO_2, можно даже избытком H или Cl), то соединение H с Cl происходит гораздо медленнее и взрыва не наблюдается. Если теперь такою разбавленною смесью наполнить длинную трубку (чер. 2), закрывающуюся на концах стеклянными пластинками, и трубку эту поместить таким образом, чтобы входящий в нее солнечный луч проходил по всей ея длине и затем падал на сосуд, наполненный неразбавленной смесью H и Cl, то, как оказывается, смесь в колбе взрывает не тотчас-же, как ее коснется луч света, а лишь по прошествии некоторого времени. Следовательно, первые лучи света, проходя через трубку и взрывая тем соединение H и Cl, выходят из нея уже лишенные своей энергии; взрыв в колбе произойдет лишь после того, как в трубке реакция закончится, и следовательно световым лучам не на что будет в ней затрачивать свою энергию. Таким образом мы видим, что первое положение термохимии не противоречит фактам, что реакции экзотермические, хотя вообще и требуют вначале затраты посторонней энергии, чем сколько на нее сначала было затрачено: наоборот, реакции эндотермические требуют каждое мгновение при-



чер. 2.

существія посторонней энергіи, и по прекращеніи притока послѣдней останавливаются.

Такъ какъ тепловой эффектъ, наблюдаемый при химическихъ реакціяхъ, представляетъ изъ себя алгебраическую сумму всѣхъ тепловыхъ измѣненій, сопровождающихъ реакцію, то отсюда понятно, что вопросъ - можетъ-ли идти та или другая реакція - долженъ быть рѣшенъ разсмотрѣніемъ совокупности реакцій, происходящихъ одновременно. Напримѣръ, реакція образованія HCl:

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

тѣсно связана съ реакціей образованія $NaHSO_4$, и вышенаписанную реакцію, очевидно, направляетъ алгебраическая сумма этихъ двухъ реакцій. Отсюда ясно понятно, что для того, чтобы та или другая реакція была возможна, необходимо, чтобы алгебраическая сумма всѣхъ тепловыхъ измѣненій, сопровождающихъ эту реакцію, была положительна. Для примѣра разсмотримъ образованіе эндотермическаго тѣла - окиси хлора Cl_2O, но предварительно скажемъ нѣсколько словъ относительно того, какъ сравнивать количества тепла, развивающагося при различныхъ химическихъ соединеніяхъ, напримѣръ, при образованіи H_2O и при образованіи HCl. Если отнесемъ количество тепла, выдѣляющагося при образованіи HCl и равнаго 22С, къ одному атому H и будемъ это число сравнивать съ количествомъ тепла, выдѣляющагося при образованіи воды и равнаго 68С, то это будетъ невѣрно, ибо въ водѣ 2H присоединяютъ 1 ат.O,

и въ HCl - 1 ат. H - 1 ат. Cl, и здѣсь, слѣдовательно, въ видахъ сравнимости необходимо обозначить теплоту образованія воды черезъ половинное количество, т.е. черезъ 34 C. Для удобства обыкновенно относятъ термическія числа къ молекуламъ соединеній, выраженнымъ въ граммахъ. Такъ напримѣръ, теплота образованія одной частицы HCl, выраженной въ граммахъ, будетъ = + 22 C; точно также, если одинъ граммъ C при соединеніи съ O выдѣляетъ 8 C, то теплота образованія одной частицы CO_2 будетъ = + 96 C, и т. д.

Обратимся теперь къ реакціи образованія окиси хлора, которая, какъ мы знаемъ, получается при пропусканіи хлора надъ окисью ртути:

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

Если частицу Cl_2O выразимъ въ граммахъ (87), то найдемъ для нея термическое число (= 15 C). Чтобы уяснить себѣ, какимъ-то образомъ это соединеніе могло образоваться, подставимъ въ вышенаписанную реакцію термическія числа:

$$(Hg + O) = +31\,C;\ (Hg + Cl_2) = +63\,C;\ (Cl_2 + O) = -15\,C.$$

При реакціи происходитъ разложеніе окиси ртути HgO, поэтому ея термическое число должно взять съ минусомъ; взявъ алгебраическую сумму термическихъ чиселъ всѣхъ участвующихъ въ реакціи соединеній:

$$-31\,C + 63\,C - 15\,C = 17\,C,$$

видимъ, что она положительна. Слѣдовательно, реакція вполнѣ возможна, и, слѣдовательно, возможно и образованіе эндотермическаго тѣла - Cl_2O.

Здѣсь кстати упомянемъ, что всѣ эндотермическія

тыла, по Гергелю, являются соединениями взрывчатыми, и это представляется весьма понятным в виду того, что, как мы увидим далее, если при образовании соединения скрывается тепло, то столько-же тепла выдъляется и при разрушении этого соединения. Если будемъ нагрѣвать какое-либо эндотермическое тѣло, напримѣръ Hg_2O, то сначала разложится одна частица, причемъ разложение это поглотитъ всю накопившуюся теплоту и для разложения слѣдующей частицы нужень будетъ новый притокъ тепла. Иное дѣло, когда нагрѣваемъ эндотермическое тѣло, напримѣръ, Cl_2O; здѣсь, первая частица, разлагаясь, не только не поглощаетъ тепла, но еще сама выдѣляетъ его въ количествѣ, совершенно достаточномъ для разложения сосѣднихъ частицъ; такимъ образомъ разложение происходитъ сразу по всей массѣ, что и обусловливаетъ собою взрывъ.

II. „Если при образованіи даннаго соединенія выдѣлилось нѣкоторое количество тепла, то при разрушеніи этого соединенія скроется точно такое-же количество тепла."

Поясним это положение примѣромъ. При соединеніи Na и Cl выдѣляется +97 C; при соединеніи H съ Cl — +22 C. Такое самое количество NaCl мы можемъ получить, дѣйствуя металлическимъ Na на HCl:

$$Na + HCl = NaCl + H.$$

Образованіе при этой реакціи NaCl также выдѣляетъ +97 C; но общій ходъ реакціи будетъ иной, ибо здѣсь въ то-же время происходитъ и разруше-

ние HCl, типа экзотермического, вследствие чего по 2 мц. получению должно произойти поглощение некоторого количества тепла, а именно: (-22С). Поэтому мы должны ожидать, что тепловым результатом всей реакции будет выделение не 97С, а (97-22) = +75С, что и подтверждается прямым опытом.

Положение II дает нам возможность вычислить теплоту образования таких тел, которых прямым сплавлением получить нельзя. Найдем, для примера, термическое число болотного газа или метана CH_4.

Болотный газ есть соединение горючее: в кислороде он сгорает в CO_2 и H_2O, причем, как показывает опыт, на 1 гр. CH_4 выделяется +BC. Отнеся это число к частичному весу CH_4, выраженному в граммах (12+4=16), найдем, что частичная теплота сгорания CH_4 = 13х16 = 208С. Посмотрим теперь, сколько выделилось-бы тепла при сгорании отдельно таких - все количество C и H, не связанных между собою в частицу. Известно, что 1 гр. C при сгорании выделяет (+8С), а 1 гр. H – (+34С). Следовательно, сгорая отдельно, C и H разовьют:

$$(12 \times 8) + (4 \times 34) = 232 \text{ С}.$$

Таким образом, не связанные C и H_4 развивают при горении (+232С), а связанные в частицу - (+208С). Разницу между этими числами необходимо объяснить тем, что при горении CH_4 затрачивается еще некоторое количество тепла для разрушения его частицы. Но если, при разложении CH_4 поглощает-

ся 232 - 208 = 24С, то, следовательно, по положению Гесса при его образовании должно выдѣлиться тоже 24С, что и требовалось найти.

Изъ этого примѣра можно вывести одно интересное заключеніе, а именно: мы видѣли, что если мы сожжемъ $C + H_4$ отдѣльно, то получимъ 232С, и если мы заставимъ ихъ сначала соединиться въ CH_4, что дастъ (+24С), и потомъ сожжемъ образовавшійся болотный газъ, причемъ выдѣлится 208С, то въ результатѣ получимъ то же самое число 232С. Отсюда мы заключаемъ, что количество тепла, выдѣляемаго данной реакціей есть величина постоянная при условіи, что начальныя и конечныя состоянія тѣлъ были приняты въ расчетъ; оно не зависитъ отъ тѣхъ промежуточныхъ стадій, черезъ которыя пройдетъ реакція. Такимъ образомъ, все равно, сгораетъ-ли уголь сразу въ CO_2 или-же сначала образуется CO, а потомъ уже CO_2, тепловой эффектъ будетъ одинъ и тотъ-же. Опытъ показалъ, что $(C + O_2) = +96С$; $(C + O) = +28С$ и $(CO + O) = 68С$; сумма-же двухъ послѣднихъ чиселъ дастъ первое число, что и подтверждаетъ наше заключеніе. —

Обратимся теперь къ самому главному положенію термохиміи, предложенному Бертло и названному имъ „правиломъ наибольшей работы". Онъ состоитъ въ слѣдующемъ:

III. „Всякая химическая реакція, совершающаяся безъ посредства посторонней энергіи, стремится къ образованію такой системы тѣлъ, кото-

рая при этомъ выдѣляетъ наибольшее количество тепла."

Это положеніе, говоритъ Бертело, можно допустить а priori. Дѣйствительно, можно уже а priori сказать, что если образующіяся тѣла выдѣлили величину максимум тепла, то въ такой системѣ тѣлъ не содержится болѣе энергіи и потому новыхъ превращеній и осложненій нельзя; наоборотъ, если при образованіи нѣкоторой системы тѣлъ выдѣлилось не все количество тепла, какое могло-бы выдѣлиться при другомъ распределеніи элементовъ, то образовавшіяся тѣла содержатъ еще энергію и потому могутъ легко произойти новое превращеніе, которое должно будетъ выдѣлить остальное количество тепла. Сущность этого положенія легко уяснить себѣ изъ слѣдующаго схематическаго примѣра. Положимъ, мы имѣемъ 4 элемента или 4 сложныхъ тѣла A, B, C, D, въ такихъ условіяхъ, что они могутъ реагировать между собою. Предположимъ далѣе, что эти тѣла могутъ соединяться между собою только попарно, т.е. возможны только слѣдующія три комбинаціи: 1) AB+CD, 2) AC+BD; 3) AD+BC. По правилу наибольшей работы у насъ въ результатѣ должна получиться такая система тѣлъ, которая при своемъ образованіи выдѣлила-бы максимум тепла. Пусть теплоты образованія нашихъ тѣлъ будутъ:

A,B = +80C;	AC = +30C;	AD = +20C
CD = −20C;	BD = +10C;	BC = −6C
+60C	+40C	+14C.

Из этих чисел мы видим, что по III-му положению должна образоваться система тепл: AB + CD, как выделяющая наибольшее тепла, несмотря на то, что одно из образующихся тепл этой системы - CD - есть тепло эндотермическое, образующееся с поглощением тепла. Для примера применения этого правила наибольшей работы, разберемся в этом необъяснимом факте, на котором наткнулись таблицы сродства о которой мы уже упоминали, а именно: четыре элемента K, H, Br и Cl находятся в таких условиях, что могут реагировать между собою; какая система тепл получится в результате реакции? Здесь могут быть только две комбинации: 1) KBr + HCl и 2) KCl + HBr. Рассматривая термические числа:
(K + Br) = + 100C; (H + Cl) = + 22C; (K + Cl) = + 105C и (H + Br) = + 9C, видим что в результате должна получиться система тепл KBr + HCl, как выделяющая наибольшее количество теплоты (+ 122 C).

Из рассмотренных нами примеров в достаточной мере выясняется прием, употребляющийся для исследования химических явлений помощью термохимии. Следует только добавить, что при вычислениях подобного рода необходимо принимать во внимание влияние тепл различных условий, которые сопровождают реакцию, и прежде всего принимать в расчет все могущие быть источники тепла, как химические, так и физические: и тепло, развиваемое растворением данного тела

въ водѣ, и тепло, развивающееся при всякомъ измѣненіи состоянія аггрегаціи и т. п. Вопросомъ большой важности является отношеніе реагирующихъ соединеній и продуктовъ ихъ взаимодѣйствія къ водѣ, если реакція идетъ въ водномъ растворѣ, и многія химическія реакціи становятся понятными лишь послѣ того, какъ мы примемъ въ разсчетъ теплоту растворенія взятыхъ веществъ въ водѣ. Для примѣра возьмемъ реакцію полученія іодоводорода

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

Если не принимать во вниманіе отношенія всѣхъ тѣлъ, участвующихъ въ этой реакціи, къ водѣ, то эта реакція съ нашей точки зрѣнія явится совершенно невозможной. Дѣйствительно, подставляя въ эту реакцію термическія числа:

$$(H_2 + S) = +4,5C\ ;\quad (H + J) = -6C,$$

находимъ, что тепловой эффектъ реакціи $= -4,5C - 12C = -16,5C$; слѣдовательно, реакція эндотермическая и сама собой идти не можетъ.

Но если примемъ во вниманіе то, что вышеописанная реакція идетъ въ водномъ растворѣ, то тогда она станетъ намъ совершенно понятной.

Въ самомъ дѣлѣ, подставимъ термическія числа въ новое уравненіе:

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

(гдѣ значекъ aq обозначаетъ, что въ реакціи принимаетъ участіе масса воды, не менѣе 100 частицъ), примемъ будемъ принимать въ вниманіе и тепло-

ты растворенія въ водѣ HJ и H_2S:

$$(H_2S + aq) = +4,7C \text{ и } (HJ + aq) = 19C.$$

Подставивъ вмѣсто каждаго члена уравненія его термическое число, взявъ при этомъ $(H_2 + S)$ и $(H_2S + aq)$ съ минусами, такъ какъ при реакціи H_2S разрушается и при этомъ выдѣляется изъ раствора, найдемъ, что алгебраическая сумма всѣхъ термическихъ чиселъ, выражающихся собой тепловой эффектъ реакціи, положительна.

$$-4,5C - 4,7C - 19C + 38C = +17C.$$

Слѣдовательно, реакція въ водномъ растворѣ является экзотермической и потому вполнѣ возможной. Такимъ образомъ мы видимъ, что эта реакція идетъ исключительно вслѣдствіе сильнаго стремленія HJ къ растворенію въ водѣ, а это даетъ намъ право заключить, что въ отсутствіи воды эта реакція не только не можетъ существовать, но даже должна идти обратная реакція. Это и подтверждается на опытѣ: если дѣйствовать HJ на сухой сѣрный цвѣтъ при нагрѣваніи, то образуется H_2S.

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

Разсмотримъ наконецъ весьма интересный вопросъ о разлагающемъ дѣйствіи металловъ на воду. Мы уже знаемъ, что одни металлы разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ, другіе только при нагрѣваніи или въ присутствіи кислотъ и наконецъ третьи вовсе не разлагаютъ ея. Разложеніе воды металломъ состоитъ собственно въ томъ, что металлъ окисляется насчетъ кислорода воды, а освобождающійся

водородъ выдѣляется. Отсюда съ точки зрѣнія термохиміи, тѣ металлы будутъ разлагать воду, у которыхъ теплота образованія окисла больше теплоты образованія воды: $(H_2O) = 34,5$ С. Приведемъ теперь термическія числа окисловъ нѣкоторыхъ металловъ:

$(K + O) = +70$ С	$(Zn + O) = +41,8$ С	$(Pb + O) = +25$ С
$(Na + O) = +50$ С	$(Sn + O) = +34,9$ С	$(Cu + O) = +20$ С
$(Ca + O) = +66$ С	$(Fe + O) = +34,5$ С	$(Hg + O) = +3$ С

Отсюда мы видимъ, что термическія числа окисловъ K, Na и Ca значительно превышаютъ теплоту образованія воды, почему эти окисли и могутъ образоваться при разложеніи воды металломъ:

$$Ca + H_2O = CaO + H_2;$$

тепловой эффектъ этой реакціи будетъ $= +31,5$ С. Этотъ выводъ соотвѣтствуетъ дѣйствительности, ибо K, Na, Ca энергично разлагаютъ воду и при обыкновенной температурѣ. Окисли Zn, Sn, Fe даютъ термическія числа, первые два нѣсколько большія 34,5 С, третій – равное 34,5 С. Всѣ эти металлы не разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ, (только Zn способенъ разлагать ее, но и то находясь въ особыхъ условіяхъ – въ видѣ цинковой пыли). Собственно для Zn и Sn это обстоятельство представляется еще не вполнѣ понятнымъ, такъ какъ все-таки ихъ термическія числа превышаютъ 34,5 С, но это можно объяснить тѣмъ, что при реакціи разложенія воды изъ капельножидкой воды водородъ долженъ выдѣлиться въ видѣ газа, слѣдовательно, надо принять во вниманіе скрытую теплоту его испаренія.

Эта последняя въ точности еще не извѣстна, но, судя по прудной растворимости водорода, должна быть не маленькой (приблизительно около 10 калорій на 1 гъ H_2). Но всѣ эти металлы, какъ мы знаемъ изъ курса, способны разлагать воду при возвышенной температурѣ, а также при участіи кислотъ. 1-й случай разложенія основывается на томъ обстоятельствѣ, что при высокой температурѣ не только принимаетъ участіе посторонняя энергія въ видѣ постояннаго притока теплоты, но кромѣ того и вода находится въ парообразномъ состояніи, въ которомъ теплота образованія ея = только +24С, что находится въ зависимости отъ скрытой теплоты испаренія. Но все таки и въ этомъ случаѣ видно значеніе термическихъ чиселъ окисловъ: Zn разлагаетъ воду при 100°, Sn и Fe - при красномъ каленіи.

2-й случай разложенія воды разсматриваемыми металлами, т.е. въ присутствіи кислотъ, объясняется тѣмъ, что реакція между окислами металловъ и кислотами сопровождается всегда выдѣленіемъ тепла; такъ для разсматриваемыхъ нами металловъ (за исключеніемъ Sn) она будетъ:

$$(Me + H_2SO_4 + aq) = ок. + 12C.$$

Эта энергія повышаетъ общій тепловой эффектъ реакціи, которая въ силу этого и можетъ итти. Для олова-же теплота соединенія его окисла съ кислотами очень мала (ок. 2С); и если при присутствіи крѣпкой HCl и выдѣляется водородъ, то это выдѣленіе происходитъ здѣсь не отъ разложенія во-

ды, а есть результатъ другой реакціи: $Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$, идущей и въ отсутствіи воды, и представляющейся вполнѣ возможной потому, что теплота образованія HCl (+22С) гораздо менѣе теплоты образованія воды; почему для Sn является болѣе легкимъ разложить HCl, чѣмъ воду.

Наконецъ, 3^{ій} рядъ окисловъ, напримѣръ CuO, имѣетъ термическія числа, гораздо меньшія 34,5С, почему металлы вродѣ Cu, Ag, Hg вовсе не разлагаютъ воду ни при дѣйствіи высокой температуры, ни въ присутствіи кислотъ; это послѣднее обстоятельство объясняется тѣмъ, что и по прибавленіи теплоты реакція между кислотой и окисломъ (которая у этихъ металловъ колеблется отъ 8С до 10С) къ предъидущему термическому эффекту реакціи, эта послѣдняя все еще остается эндотермической. –

–Мы могли-бы привести еще много примѣровъ, указывающихъ на примѣненіе термохиміи къ изученію химическихъ явленій, если-бы размѣры нашего курса позволяли это сдѣлать. Почти всѣ химическія явленія, какъ тѣ, съ которыми мы уже встрѣчались, такъ и тѣ, которыя намъ предстоитъ еще изучить, становятся легко объяснимыми и понятными по приложеніи къ нимъ принциповъ термохиміи. Мы говоримъ „почти" всѣ явленія потому, что есть еще одинъ отдѣлъ реакцій, недостаточно изслѣдованный, въ которомъ приходится подчасъ выдаться съ отступленіями отъ принциповъ термохиміи, хотя эти отступленія суть

только кажущійся, происходящій отъ того, что здѣсь дѣйствуютъ одновременно нѣсколько законовъ. Сюда можно отнести всѣ тѣ реакціи, происходящія при столь высокой температурѣ, когда продукты ихъ начинаютъ уже диссоціировать, и когда, очевидно принципы термохиміи не могутъ проявиться во всей своей силѣ. Для поясненія этого приведемъ слѣдующій примѣръ. Теплота образованія $HgCl_2$ равна +63С, теплота образованія HCl на частицу = +22С, а отсюда, на основаніи принципа наибольшей работы, мы должны заключить, что такая реакція: $2HCl + Hg = HgCl_2 + H_2$ является вполнѣ возможной, ибо при ней выдѣляется +19С. (63–2.22). Но Бертло, производившій эту реакцію въ запаянныхъ трубкахъ, нашелъ, что, она идетъ лишь при нагрѣваніи до 300°, и что при этомъ полнаго превращенія Hg въ $HgCl_2$ достичь невозможно. Мало того, прямой опытъ показываетъ, что возможна и обратная реакція: при пропусканіи H надъ нагрѣтой $HgCl_2$ получается нѣкоторое количество металлической ртути. Такимъ образомъ, здѣсь мы имѣемъ дѣло повидимому съ отступленіемъ отъ правила наибольшей работы, но это отступленіе легко себѣ уяснить, если принять во вниманіе участіе законовъ диссоціаціи.

Для имѣющихся у насъ тѣлъ: $HgCl_2$ и HCl начальныя температуры диссоціаціи весьма сильно разнятся между собою: $HgCl_2$ начинаетъ диссоціировать около 300°, а HCl – при бѣлокаленномъ жарѣ (около 1000°) и такимъ образомъ при условіяхъ нашего опыта HCl

еще является совершенно прочным въ то время, какъ $HgCl_2$ уже диссоціируютъ. Отсюда понятно, что наша реакція не можетъ дойти до конца, такъ какъ по закону диссоціаціи каждой отдѣльной температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное количество разложившагося вещества; и, слѣдовательно, хотя при реакціи и будетъ постоянно образоваться $HgCl_2$, но она будетъ тотчасъ-же распадаться на Hg и Cl, за исключеніемъ того количества ея, которое соотвѣтствуетъ данной температурѣ; освобождающійся-же Cl будетъ тотчасъ-же соединяться съ H и образовать HCl. Что-же касается до обратной реакціи, то она только кажущаяся: при нагрѣваніи $HgCl_2$ разлагается на Hg и Cl не отъ дѣйствія H, а просто въ силу диссоціаціи, и HCl образуется въ силу того, что притекающій H встрѣчаетъ свободный Cl при условіяхъ удобныхъ для ихъ соединенія.

Гораздо болѣе затрудненій встрѣчается при разъясненіи противорѣчій, наблюдающихся въ реакціяхъ, идущихъ въ водномъ растворѣ. Это зависитъ отчасти отъ того, что мы не знаемъ еще въ точности, что такое представляютъ собою растворы, а главнымъ образомъ отъ того, что при растореніи многихъ тѣлъ въ водѣ также имѣетъ мѣсто диссоціація; напримѣръ, мы знаемъ, что соли, растворяясь въ водѣ, распадаются частью на кислоту и основаніе, что особенно замѣтно у борнокислыхъ солей и на что въ свое время мы указывали. Сказаннымъ мы и ограничимся въ изложеніи этого отдѣла химіи. Эта область химіи представляется крайне интересной, какъ въ практическомъ,

такъ и въ теоретическомъ отношеніи. Въ теоретическомъ отношеніи особенный интересъ представляетъ сопоставленіе положеній термохиміи съ законами механики, а именно: каждому изъ положеній термохиміи можно найти въ механикѣ соотвѣтствующее положеніе. Что-же касается до практическаго примѣненія термохиміи, то здѣсь она оказала немаловажную услугу въ дѣлѣ опредѣленія годности взрывчатаго вещества для той или другой цѣли. Именно, такъ какъ при рѣшеніи этого вопроса наиболѣе важнымъ является выясненіе давленія, развиваемаго взрывчатымъ веществомъ, то термохимія, давая возможность вычислить до какой температуры нагрѣваются получающіяся при разложеніи газообразные продукты, даетъ возможность вычислить и развивающееся давленіе. Замѣтимъ при этомъ, что теоретическое вычисленіе этого давленія всегда сопряжено съ ошибками, что зависитъ отъ невозможности установить законъ измѣненія теплоемкостей для тѣхъ громадныхъ температуръ, съ которыми здѣсь приходится имѣть дѣло, отъ диссоціаціи и т. п. Но замѣчательно, что для нѣкоторыхъ взрывчатыхъ соединеній, напримѣръ, для нитроглицерина, опытное и теоретическое давленія совпадаютъ весьма близко, и это даетъ намъ право заключить, что ошибки эти частью по крайней мѣрѣ, покрываютъ другъ друга. О вѣроятности такого заключенія можно судить изъ слѣдующаго примѣра: диссоціація, напримѣръ, CO_2 – ведетъ къ поглощенію тепла и, слѣдовательно, къ

понижению температуры; но эта-же диссоціація дастъ изъ CO_2 – постоянный газъ O и развивается, слѣдовательно, нѣсколько большее давленіе, чѣмъ какое далъ CO_2. Въ заключеніе этой статьи скажемъ нѣсколько словъ по поводу названія третьяго положенія термохиміи: „правило наибольшей работы." – По ученію механической теоріи тепла – „теплота есть живая сила колебанія малѣйшихъ частицъ, изъ которыхъ состоятъ тѣла"; по закону-же сохраненія энергіи – „живая сила никогда не можетъ возникнуть сама собой, безъ затраты потенціальной энергіи." Отсюда мы заключаемъ, что теплота, развивающаяся при химическихъ реакціяхъ, является результатомъ работы нѣкотораго движенія частицъ тѣлъ, участвовавшихъ въ реакціи. Въ химіи мы имѣемъ дѣло съ атомами, и, слѣдовательно, если здѣсь совершается работа, то, очевидно, ее совершаютъ атомы. Относительно того, какъ можетъ выразиться эта работа, можно судить изъ слѣдующаго соображенія. Положимъ имѣемъ H и O до соединенія ихъ въ воду. Во всякомъ случаѣ атомы H и O до соединенія находятся другъ отъ друга въ разстояніяхъ безконечно-большихъ по сравненію съ тѣми разстояніями, въ какихъ находятся между собою эти атомы уже образовавшіе воду. Слѣдовательно, во всякомъ случаѣ во время соединенія молекулы H и O сближаются, какъ-бы падаютъ на другъ, и такъ какъ, соединившись, они остаются уже на этомъ близкомъ

разстояніи, то это и представляетъ собою возможность превращенія кинетической энергіи въ потенціальную.

Какое движеніе имѣютъ при этомъ атомы, мы этого еще не знаемъ, но нѣтъ ничего невѣроятнаго, что сопоставивъ термохимическія положенія съ теоремами механики, можно будетъ когда-нибудь опредѣлить и родъ этого движенія. А тогда химія сдѣлается механикой атомовъ, освободится отъ теперешняго незавиднаго положенія – науки съ громадной описательной частью и перейдетъ въ отдѣлъ точныхъ математическихъ наукъ.

Періодическая система элементовъ.

Въ курсѣ металлоидовъ при обзорѣ каждой отдѣльной группы мы постоянно указывали, что свойства элементовъ находятся въ прямой зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса. Эта зависимость, какъ оказывается, обнаруживается не только въ предѣлахъ отдѣльныхъ группъ, но и при совмѣстномъ разсмотрѣніи всѣхъ элементовъ. Если расположить, напримѣръ, нѣсколько элементовъ въ рядъ въ возрастающемъ порядкѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ:
$\underline{Li} = 7$, $Be = 9$, $B = 11$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $\underline{F} = 19$, $\underline{Na} = 23$, $Mg = 24$, $Al = 27$, $Si = 28$, $P = 31$, $S = 32$, $Cl = 35{,}5$, $K = 39$, $Ca = 40$ и т. д., то, разсматривая этотъ рядъ, мы замѣчаемъ, что сходный съ Li элементъ Na находится отъ него че-

резъ 6 элементовъ; на такомъ-же разстояніи стоитъ Be отъ его аналога Mg; Fотъ N и т. д.; вообще, черезъ каждые 6 элементовъ свойства ихъ повторяются и всякій элементъ имѣетъ аналогичнаго себѣ по свойствамъ, стоящаго седьмымъ отъ него. Такимъ образомъ каждые 7 элементовъ составляютъ періодъ, заключающій въ себѣ элементы, свойства которыхъ различны между собою, но представляютъ полную аналогію свойствамъ элементовъ другого періода, стоящихъ на соотвѣтственныхъ мѣстахъ. Такъ, у насъ изъ выписанныхъ элементовъ 14 сначала образуютъ два періода: 1) отъ Li до F и 2) отъ Na до Cl. (включительно. Здѣсь и прежде обращаемъ вниманіе на замѣчательныя закономѣрности, проявляющіяся между атомными вѣсами аналогичныхъ элементовъ, но только въ 1868 г. Д. И. Менделѣевъ показалъ, что всѣ элементы подчинены одному общему „закону періодичности", по которому: „свойства простыхъ тѣлъ, такъ-же формы и свойства соединеній элементовъ находятся въ періодической зависимости отъ величины атомныхъ вѣсовъ элементовъ". На основаніи этого закона Менделѣевъ составилъ таблицу, основанную на группировкѣ элементовъ по величинѣ ихъ атомнаго вѣса, въ которой мѣсто занимаемое каждымъ элементомъ, опредѣляетъ весь физическій и химическій характеръ этого послѣдняго. Это такъ называемая „періодическая система элементовъ".

Періодическая система элементовъ.

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Соед. съ H.				MH_4	MH_3	MH_2	MH	
Высшіе оксиды	M_2O	MO_2	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	
Періоды. Ряды.	H = 1.							
Первый 2й	Li = 7,0	Be = 9,0	B = 10,9	C = 12,0	N = 14,0	O = 15,96	Fl = 35,4	
Первый 3й	Na = 23,0	Mg = 24	Al = 27.	Si = 28,0	P = 31,0	S = 32,0	Cl = 35,4	
Второй 4й	K = 39,0	Ca = 39,9.	Sc = 44	Ti = 50,2	V = 51,1	Cr = 52,4	Mn = 54,8	Fe = 55,9; Co = 52,6; Ni = 58,6; Cu = 63,2
Второй 5й	(Cu = 63,2)	Zn = 64,9	Ga = 69,9	Ge = 72,3	As = 74,9	Se = 78,9	Br = 79,8	
Третій 6й	Rb = 85,2	Sr = 87,3	Y = 89,6	Zr = 90,4	Nb = 93,7	Mo = 95,9	—	Ru = 101,4; Rh = 103; Pd = 106,3; Ag = 107,7
Третій 7й	(Ag = 107,7)	Cd = 111,7	In = 113,4	Sn = 117,3	Sb = 119,6	Te = 126,7	J = 126,5	
Четвертый 8й	Cs = 132,7	Ba = 136,9	La = 138,5	Ce = 141,2	—	—	—	— — —
Четвертый 9й	—	—	—	—	—	—	—	
Пятый 10й	—	—	Yb = 172,6	—	Ta = 182	W = 183,6	—	Os = 191,5; Ir = 192,5; Pt = 194,3; Au = 196,7
Пятый 11й	(Au = 196,7)	Hg = 200	Tl = 203,6	Pb = 206,4	Bi = 207,5	—	—	
12й	—	—	—	Th = 232	—	Ur = 239,8	—	

Въ этой таблицѣ горизонтальныя строки представляютъ „періоды" или „ряды"; рядовъ, какъ мы видимъ, всего 12: 6 четныхъ и 6 нечетныхъ; вертикальныя-же строки представляютъ собою „группы" элементовъ; ихъ въ таблицѣ 8. Каждая изъ группъ дѣлится еще на двѣ подгруппы, (что показано постановкою элементовъ ближе къ лѣвой или правой сторонѣ столбца), на томъ основаніи, что элементы каждой подгруппы представляютъ между собою болѣе сходства, чѣмъ съ элементами другой подгруппы, хотя каждая подгруппа и носитъ общій характеръ всей группы. Кромѣ того начальные элементы каждой группы, такъ называемые „типическіе элементы", какъ-то: Li, Be, B, C, N, O, F кромѣ общихъ свойствъ группы имѣютъ еще и особыя, нерѣдко рѣзко выраженныя свойства. Водородъ, атомный вѣсъ котораго принимается за единицу, находится въ самомъ началѣ таблицы, составляя особый самостоятельный рядъ. Наконецъ, нѣкоторыя мѣста въ таблицѣ еще не заняты, такъ какъ соотвѣтствующіе имъ элементы еще не извѣстны.

Переходя теперь къ выясненію періодичности свойствъ элементовъ, выражаемой этой таблицей, установимъ сначала нѣкоторый критерій для распознованія сходства элементовъ.

Будемъ считать главными признаками сходства элементовъ - сходство состава водородныхъ и высшихъ кислородныхъ соединеній, а также изоморфизмъ солей, образуемыхъ этими элементами.

Изоморфизмом - все называют явление, состоящее в том, что химически сходные тела, с одинаковым числом сходных атомов кристаллизующиеся в одинаковых или весьма близких формах. Существенным признаком изоморфизма двух тел служит также их способность образовать изоморфные смеси, т.е. кристаллизоваться из растворов в одинаковых кристаллах, содержащих обе соли в различных не кратных отношениях. Поэтому, наоборот, из изоморфизма двух тел можно заключить, что они имеют сходный химический состав и заключают одинаковое число атомов в частице. Так например, железный купорос кристаллизуется в одноклиномерной системе и содержит 7 ч. воды: $FeSO_4 . 7H_2O$, медный же купорос - в триклиномерной системе с 5 ч. H_2O: $CuSO_4 . 5H_2O$; а между тем эти обе соли вполне изоморфны, т.е. могут являться в тогдесственных формах и с одинаковым частичным содержанием воды; например, можно получить кристаллы $FeSO_4 . 5H_2O$ и точно также кристаллы $CuSO_4 . 7H_2O$ вполне сходные с кристаллами железного купороса. Примером полного изоморфизма, выражающегося в способности давать изоморфные смеси, могут служить двойные соли, между прочим квасцы. Обыкновенные алюминиевы квасцы выражаются формулой: $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, и на них можно очень удобно показать сходство природы элементов. Именно: оказывается, что мож-

но получить одинаковыя кристаллическія формы квасцовъ если замѣстить K его аналогами: Li, Na, NH_4; вмѣсто S также можно помѣстить Se, Te, и во всѣхъ этихъ случаяхъ кристаллы будутъ имѣть одну и ту-же форму. Если-же мы станемъ замѣнять какой-нибудь изъ этихъ элементовъ другимъ, ему не сходнымъ, то окажется, что это, при условіи сохраненія той-же кристаллической формы невозможно. Отсюда видимъ, что изоморфизмъ можетъ служить средствомъ для открытія аналогій между элементами. Обращаясь теперь къ таблицѣ, мы видимъ, что въ вертикальныхъ рядахъ мы имѣемъ здѣсь элементы, сходные между собою. Разсматривая замѣтимъ зависимость кислородныхъ соединеній отъ атомнаго вѣса элементовъ, мы видимъ, что первая группа образуетъ высшій оксидъ состава R_2O, вторая R_2O_2 или RO и т. д. — вообще замѣчаемъ, что атомность элементовъ по отношенію къ кислороду увеличивается съ увеличеніемъ ихъ атомнаго вѣса.

Если просмотримъ теперь атомность по отношенію къ водороду, а для тѣхъ элементовъ, для которыхъ не извѣстно соединеній съ H (первыя три группы) по отношенію къ галлоидамъ, то увидимъ, что въ I группѣ находятся одноатомные металлы, во II - двухъатомные, въ III трехъатомный металлоидъ (B) и трехъатомные металлы, наконецъ въ IV - четырехъатомные, но далѣе съ повышеніемъ атомнаго вѣса атомность элементовъ по отноше-

нию их K понижается: V-ая группа - трехатомна, VI-я двухатомна и наконец VII-я одноатомна. Таким образом мы видим, что атомность элементов вполне выражается и может быть в точности определена периодическою системою.

Весьма наглядно также в периодической системе выражается постепенное изменение свойств элементов с изменением их атомных весов. Так в каждой группе с увеличением атомного веса увеличиваются и металлические свойства элементов, что проявляется в том, что гидраты окисей этих элементов представляются все более и более сильными основаниями, вытесняющими гидраты окисей менее энергичных металлов из их соединений. Так, в I группе Li и Na дают менее энергичные основания, чем K, Rb, Cs; в IV группе - C - металлоид, $Si(HO_4)$ уже представляет гидрат со слабыми кислотными свойствами, Sn - представляет собою грань между металлами и металлоидами: по внешнему виду - оно металл, но высший его окисел носит характер кислоты; далее Pb - настоящий металл, и окисел его уже кислотных свойств не имеет. Наконец, и в VII группе, содержащей почти сплошные металлоиды: Fl, Cl .... проявляется та-же закономерность, а именно: J обнаруживает уже характерный металлический блеск. Что касается до рядов, то здесь также замечается та правильность, но она обратная той, которая замечается в группах, а именно: с увеличе-

ниемъ атомнаго вѣса металлическія свойства уменьшаются, а металлоидныя увеличиваются: Li - металлъ Be уже менѣе сильный металлъ и т.д.

Періодическій законъ оказывается вполнѣ примѣнимымъ и для физическихъ свойствъ элементовъ: температуры кипѣнія и плавленія, удѣльные вѣса, магнитныя явленія и т.п. - всѣ оказываются измѣняющимися совершенно правильно въ зависимости отъ величины атомнаго вѣса. Напримѣръ:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Удѣльные вѣса:	0,97	1,7	2,5	2,5	2,0	1,9	1,3
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	0,86	1,6	3,8	—	5,5	6,8	7,2

Скажемъ еще нѣсколько словъ о VIII группѣ. Эта группа называется „группой исключеній" и состоитъ изъ элементовъ очень сходныхъ между собою, но въ то-же время имѣющихъ такіе близкіе атомные вѣса, вслѣдствіе которыхъ, по закону періодичности, они должны были-бы находиться въ разныхъ группахъ. Такъ, напримѣръ, въ этой группѣ въ 4^мъ ряду находятся слѣдующіе 4 элемента:

Fe = 55,9, Co = 58,6, Ni = 58,6 и Cu = 63,2,

которые по близости ихъ атомныхъ вѣсовъ, согласно съ закономъ періодичности, слѣдовало-бы размѣстить въ 4 смежныя группы, но этого ни въ какомъ случаѣ сдѣлать нельзя потому, что во 1-хъ) всѣ они настолько сходны между собою, что могутъ сами составить группу; во 2-хъ) съ элементами, ку-

да-бы пришлось помѣстить ихъ, они не имѣютъ почти никакого сходства и въ 3-хъ) если-бы сдѣлать такое разлѣленіе, то всѣ другіе элементы таблицы измѣнили-бы свои тягогенія мѣста, что повело-бы къ путаницѣ. Такимъ образомъ VII группа представляетъ собою какъ-бы исключеніе изъ общаго правила, такъ какъ періодическій законъ есть законъ эмпирическій, то это исключеніе ничуть не умаляетъ его значенія. Кромѣ того элементы этой группы носятъ еще переходный характеръ; такъ Cu, стоящую въ концѣ 4го ряда, можно или оставить въ этомъ ряду, или-же перенести въ 5й рядъ, и такое колебаніе замѣтно отражается и на свойствахъ Cu. По своимъ свойствамъ она похожа на Co, Ni, Fe ($FeSO_4 . 7H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$; FeO, CuO); но въ то-же время представляетъ нѣкоторое сходство и съ щелочными металлами, стоящими въ Iй группѣ: Li, Na.... (Na_2O, Cu_2O; NaCl, CuCl). Въ такомъ-же положеніи находятся Ag и Au, составляющія какъ-бы переходъ въ 7й и 11й ряды, такъ какъ по нѣкоторымъ своимъ свойствамъ они примыкаютъ также къ щелочнымъ металламъ.

Вслѣдствіе такого постояннаго и строго опредѣленнаго измѣненія свойствъ элементовъ съ измѣненіемъ ихъ атомныхъ вѣсовъ является возможнымъ сразу опредѣлить характерныя физическія и химическія свойства каждаго элемента, зная лишь мѣсто, занимаемое имъ въ системѣ. Отсюда видна и возможность предугрекудать свойства, неизвѣстныхъ еще

элементовъ. Послѣдніе подтвердились на фактахъ. Такъ, когда Менделѣевъ предложилъ эту систему, то онъ тогда-же указалъ и на его примѣненіе ея, приведя въ видѣ примѣра описаніе вычисленныхъ имъ свойствъ неизвѣстныхъ еще элементовъ, долженствующихъ занять то или другое мѣсто въ періодической системѣ. Назвавъ эти элементы по имени предшествующаго имъ извѣстнаго элемента той-же группы съ прибавкой слога „эка" (по санскритски — одинъ), онъ далъ между прочимъ описаніе неизвѣстнаго элемента, долженствующаго занять мѣсто въ 5 ряду IV группы, „эка-кремній" или „эка-силицій". Когда-же, спустя нѣкоторое время послѣ этого. Винклеромъ былъ открытъ новый элементъ, названный имъ „германіемъ", то оказалось, что дѣйствительныя его свойства вполнѣ соотвѣтствуютъ свойствамъ, предугаданнымъ Менделѣевымъ. Тоже самое надо сказать и относительно двухъ другихъ, предсказанныхъ и описанныхъ Менделѣевымъ элементовъ: экабора и экаалюминія, въ III гр. 4го ряда и въ III гр. 5го ряда, открытыхъ затѣмъ Л. Боабодраномъ и Нильсономъ, и получившихъ названія: галлія и скандія.

Но особенный интересъ пріобрѣла періодическая система въ послѣднее время съ открытіемъ новыхъ элементовъ - аргона и гелія. Аргонъ открытъ былъ въ концѣ 1894 года лордомъ Рэлэй и профессоромъ Рамзэй въ Лондонѣ. Если допустить аргонъ, какъ новый элементъ, то на основаніи вычисленной

по плотности = 20, выписывать, что по формуле Жерара, его атомный вес должен быть близок к 40, т.е. к атомным весам $K = 39$ и $Ca = 40$, что не соответствует периодической системе, так как между $Cl = 35,5$ и $K = 39$, на основании существующих сведений, нет никакого повода допускать промежуточных элементов, ныне-же K – всех мест в периодической системе заполнены. Но не все элементы, образуют частицу, состоящую из 2 атомов, есть такие, частица которых состоят из одного атома, например, Hg, для которой и частичный и атомный вес совпадают и для которой, следовательно, плотности паров по отношению к $H = \frac{1}{2}$ атомного веса (200-100). Для элементов-же, частица которых состоит из одного атома, существует следующее соотношение теплоемкостей при постоянном объеме и при постоянном давлении: отношение это есть величина постоянная и для газов, частицы которых содержат 2 атома $= K = 1,4$. Отношение-же двух теплоемкостей, вычисленное для аргона, оказалось близким к 1,66, а именно близким к отношению теплоемкостей паров ртути ($\kappa = 1,67$). Если это так, то надо принять аргон за элемент, частица которого состоит из одного атома; а тогда место, которое он должен будет занять в периодической системе будет во 2-м ряду VIII группы рядом с F. И, действительно, если в VIII ряду рядом с F допустить еще один элемент, то

свойства его должны быть какъ разъ такія, какъ аргона, а именно: это долженъ быть элементъ въ высшей степени индеферентный. Дѣйствительно, во 2-мъ ряду эквивалентность элементовъ, т.е. способность ихъ соединяться съ H, отъ одной группы къ другой постепенно уменьшается и въ VIII группѣ она должна быть равна нулю. Тоже самое надо сказать и относительно способности соединяться съ металлоидами. Такъ, возьмемъ O; для него эквивалентность въ группахъ увеличивается, въ VIII оно выражается окисломъ RO_4, но сродство элементовъ каждой группы къ O при этомъ уменьшается: у C оно нѣсколько > чѣмъ у N, у O - слабое, у R - сродства къ O совершенно нѣтъ; а, слѣдовательно, элементъ, долженствующій находиться въ VIII группѣ, окажется и вовсе совершенно неспособнымъ соединяться съ O, Такимъ образомъ видимъ, что элементъ этотъ долженъ быть въ высшей степени индеферентнымъ по своимъ свойствамъ, т.е. походить на аргонъ, для котораго до сихъ поръ Гертлю получилъ лишь одно соединеніе, а именно: съ бензоломъ подъ вліяніемъ тихаго разряда, да и то оно представляется еще мало вѣроятнымъ. Скажемъ здѣсь нѣсколько, что полученный при этомъ продуктъ по виду совершенно отличался отъ того, который образуется при подобныхъ-же условіяхъ отъ взаимодѣйствія бензола съ азотомъ, что подтверждаетъ предположеніе, высказанное Менделѣевымъ, а именно, что аргонъ представляетъ полимерное видоизмѣненіе азота и содержитъ въ частицѣ N_3 (42:2 = ок. 20).

Что касается до элемента гелия, получившего это название гопогому, что впервые его присутствіе было открыто въ солнечномъ спектрѣ, то онъ открытъ былъ также въ весьма недавнее время профессоромъ Рамзаемъ изъ минерала клевита при обработкѣ его сѣрною кислотою. Вычисленная для него плотность оказывается равной около 2, и такъ какъ отношеніе теплоемкостей для него также заставляетъ предполагать его частицу, состоящею изъ одного атома, то мѣсто, которое онъ долженъ занимать въ періодической системѣ, должно быть въ 1ом ряду рядомъ съ N или-же черезъ одно отъ него мѣсто.

Періодическая система не дѣлитъ строгаго разъединенія элементовъ на металлы и металлоиды, и это отсутствіе рѣзкаго разъединенія совершенно согласуется съ тѣмъ обстоятельствомъ, что и трудно вообще провести между металлами и металлоидами рѣзкую грань въ виду массы переходныхъ формъ. Тѣмъ не менѣе дѣленіе элементовъ на металлы и металлоиды держится въ химіи, и въ физическомъ отношеніи характеръ металловъ опредѣляется ихъ тепло- и электропроводностью, а также наружнымъ видомъ, а въ химическомъ – главнымъ образомъ основнымъ характеромъ кислородныхъ соединеній. Что касается до самихъ металловъ, то, въ періодической системѣ они

уже дѣлятся на группы, но рѣзкость дѣленія заключается лишь въ I и II группахъ. Въ виду этого строго придерживаться Менделѣевской системы при изученіи металловъ нельзя, и потому мы будемъ придерживаться ее лишь въ первыхъ двухъ группахъ; далѣе-же мы прибѣгнемъ къ искусственному дѣленію металловъ на такъ называемые легкіе металлы, уд. вѣсъ которыхъ меньше 6. Легкіе металлы обладаютъ большою химическою энергіей, даютъ сильно основные окислы большею частью легко растворимые въ водѣ; тяжелые-же, вообще дѣйствуютъ менѣе энергично и даютъ слабо основные окислы, нерастворимые въ водѣ. Тяжелые металлы называются еще „рудными", такъ какъ въ природѣ они встрѣчаются главнымъ образомъ въ видѣ соединеній носящихъ названіе „рудъ". Такое раздѣленіе металловъ на тяжелые и легкіе совпадаетъ также съ различнымъ употребленіемъ ихъ: тяжелые употребляются преимущественно въ металлическомъ видѣ, легкіе – въ видѣ ихъ соединеній – солей. Самыми легкими изъ металловъ являются металлы первыхъ двухъ группъ, съ которыхъ мы и начнемъ наше изученіе; остальные-же металлы будемъ разсматривать, располагая ихъ въ порядкѣ, сообразномъ уменьшенію ихъ химической энергіи.

Группа щелочныхъ металловъ.

Къ металламъ этой группы принадлежатъ:

Калій = 39,03 — Литій = 7

Рубидій = 85,2 — Натрій = 22,99

Цезій = 132,7 — (Аммоній)

Относительно общей характеристики этой группы можно сказать, что входящіе въ нее элементы отличаются наиболѣе рѣзко выраженными основными свойствами. Всѣ они представляютъ между собою большое сходство въ физическихъ и химическихъ свойствахъ; всѣ они легко окисляются на воздухѣ и энергично разлагаютъ воду уже при обыкновенной температурѣ, образуя сильно-щелочныя, легко растворимыя въ водѣ основанія, не разлагающіяся при накаливаніи. Химическая энергія ихъ возрастаетъ постепенно съ увеличеніемъ атомнаго вѣса: Li выпѣсняетъ K, Na, Rb-K, Cs-Rb.

Калій. K = 39,03.

Изъ металловъ этой группы, калій, послѣ натрія, имѣетъ наибольшее распространеніе въ природѣ. Преимущественно онъ встрѣчается въ видѣ сложныхъ кремнеземистыхъ соединеній (полевой шпатъ, слюда), а также въ видѣ растворимыхъ своихъ соединеній находится постоянно въ морской водѣ. Источниками его соединеній служатъ также наземныя растенія, зола которыхъ, кромѣ различныхъ другихъ веществъ, всегда содержитъ и соединенія калія, главнымъ образомъ его соли кислотъ угольной и сѣрной. Изъ обыкновенныхъ растеній въ особенности

много содержать соли калія травянистыя растенія (особенно много крапива), и зола растеній долгое время и была единственнымъ почти источникомъ полученія калійныхъ солей, главнымъ образомъ углекислаго калія K_2CO_3, поташа, находящаго себѣ обширное примѣненіе въ техникѣ. Но въ послѣднее время найдены весьма обильный источникъ солей калія въ Страссфуртѣ близъ Магдебурга. Около Страссфурта находятся громадныя залежи каменной соли (NaCl), верхніе слои которой при первоначальной разработкѣ шли въ отбросъ, такъ какъ давали соль горькую, негодную для пищи; но впослѣдствіи оказалось, что эта отбросная соль представляетъ изъ себя наиболѣе цѣнный продуктъ, по причинѣ содержанія значительнаго количества солей калія, преимущественно хлористаго калія KCl и двойной соли $KCl.MgCl_2.6H_2O$. Въ настоящее время эти залежи и представляютъ главный источникъ полученія калійныхъ соединеній въ большихъ количествахъ.

Полученіе. Впервые металлическій калій былъ полученъ въ 1807 г. англійскимъ химикомъ Дэви путемъ разложенія сплавленнаго ѣдкаго кали KHO сильнымъ гальваническимъ токомъ. Получается онъ также при сильномъ накаливаніи (1200°) смѣси углекислаго калія съ углемъ:

$$K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO,$$

причемъ сперва K_2CO_3 разлагается на K_2O и CO_2, а затѣмъ C отнимаетъ O у K_2O, переходя самъ въ

CO и освобождая металлический Калий, который и собирается въ приемникъ подъ нефтью.
Этотъ способъ, одинаковый и для полученія металлическаго Na, не представляется удобнымъ потому, что во 1-хъ) при этомъ требуется очень высокая температура, а во 2-хъ) получающаяся при этомъ CO даетъ съ K взрывчатое соединеніе. Въ виду этого въ послѣднее время примѣняется другой способъ, имѣющій то преимущество, что температура, необходимая при немъ для полученія K гораздо ниже (отъ 800°). Сущность этого способа та-же, что и при возстановленіи поташа углемъ, только матеріалы берутся другіе: вмѣсто K_2CO_3 – ѣдкое кали KHO, а вмѣсто C - углеродистое желѣзо. Послѣднее получается слѣдующимъ образомъ: свѣжее - осажденную въ видѣ очень мелкаго рыхлаго порошка окись желѣза смѣшиваютъ съ варомъ и сильно прокаливаютъ, при чемъ окись желѣза возстановляется углемъ и даетъ особое соединеніе, называемое „карбидомъ" и состоящее изъ углеродистаго желѣза въ очень мелко-раздробленномъ состояніи. Карбидъ легче возстановляетъ K изъ KHO, чѣмъ возстановляетъ его C изъ K_2CO_3, и кромѣ того, если взять его нѣсколько меньше, чѣмъ слѣдуетъ по разсчету, то окиси углерода почти совсѣмъ не образуется, а слѣдовательно, устраняется и возможность образованія взрывчатаго соединенія. Въ виду такихъ удобствъ способъ этотъ въ настоящее время употребляется и для полученія металлическаго натрія.

Свойства. Въ свѣжемъ разрѣзѣ или - ре

сплавленный въ стеклянной трубочкѣ калій представляетъ собою металлъ серебристо-бѣлаго цвѣта. Онъ весьма легокъ (уд. в. = 0,86), при обыкновенной температурѣ мягокъ, какъ воскъ, плавится при 62,°5, кипитъ при 720° и при краснокаленьномъ жарѣ обращается въ зеленоватые пары. Что касается его химическихъ свойствъ, то здѣсь на первомъ планѣ надо поставить его крайнюю энергію. Онъ весьма легко окисляется на воздухѣ, нагрѣтый горитъ фіолетовымъ пламенемъ, воду разлагаетъ чрезвычайно энергично уже при обыкновенной температурѣ, образуя гидратъ окиси калія и выдѣляя водородъ:

$$2K + 2H_2O = 2KHO + H_2$$

при этомъ выдѣляется столько тепла, что выдѣляющійся H загорается. Конецъ реакціи всегда сопровождается взрывомъ, разбрасывающимъ раскаленные кусочки калія и происходящимъ отъ того, что расплавленный калій во время реакціи обращается въ сферическое состояніе и лишь въ концѣ разложенія соприкасается съ водой; поэтому въ видахъ предосторожности опыты обыкновенно производятъ въ глубокомъ стаканѣ, покрытомъ пластинкою.

Соединенія K съ кислородомъ

Съ кислородомъ калій даетъ два окисла: окись калія K_2O и перекись K_2O_4.

„Окись калія" K_2O получается при окисленіи калія въ сухомъ воздухѣ или кислородѣ при обыкновенной температурѣ и представляетъ изъ себя твердое

аморфное тѣло бѣлаго цвѣта.

„Перекись калія" K_2O_4 образуется при сжиганіи калія въ избыткѣ сухого воздуха въ видѣ желтой массы, разлагающейся при накаливаніи на окись калія и кислородъ. - Кромѣ этихъ двухъ окисловъ предполагаютъ изъ существованіе „недокиси калія K_4O, получающейся въ видѣ пленки темно-сѣроленточнаго цвѣта при окисленіи K во влажномъ воздухѣ.

Всѣ упомянутыя соединенія K легко соединяются съ водою, образуя гидратъ, который находитъ громадное примѣненіе въ практикѣ подъ названіемъ „ѣдкаго калія" KHO:

$$K_2O + H_2O = 2KHO.$$

„Гидратъ окиси калія" KOH получается обыкновенно разложеніемъ поташа K_2CO_3 гашеною известью. Для этого поступаютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ слабый растворъ поташа (1ч. на 10-12 ч. H_2O), нагрѣваютъ его до кипѣнія въ чугунномъ котлѣ, и затѣмъ, продолжая нагрѣваніе, прибавляютъ къ этому кипящему раствору малыми порціями гашеную известь до тѣхъ поръ, пока вся CO_2 поташа не выдѣлится въ видѣ нерастворимой $CaCO_3$:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH.$$

(Слабый растворъ поташа при этомъ берутъ потому, что если взять крѣпкій растворъ, то идетъ обратная реакція, т.е. если взять KHO и кипятить съ $CaCO_3$, то получается K_2CO_3 и $Ca(HO)_2$.) Такъ какъ получающаяся при этой реакціи $CaCO_3$ нерастворима въ водѣ и выдѣляется въ видѣ бѣлаго

осадка, что вышеуказанным образом конца реакции обнаружить нельзя. Чтобы узнать, что реакция кончена, берут время от времени пробы, отфильтровав которые от $CaCO_3$, действуют на них кислотой: если реакция не кончена, то кислота производит шипение, вследствие выделения CO_2 из неразложившегося поташа. Кипячение производят до тех пор, пока в пробу кислота не будет производить шипения. Затем, дав осадку отстояться, его сливают и затем упаривают в чугунном котле, помешивая все время кипение для того, чтобы KHO не могло притянуть CO_2 из воздуха. Так как при дальнейшем сгущении KHO начинает уже действовать разъедающим образом на железо, то для выпаривания до суха применяют серебряные чашки, в которых под конец KHO плавят и затем отливают в формы в виде палочек.

Едкое кали представляет из себя белую кристаллическую массу, расплывающуюся на воздухе, вследствие того, что притягивает воду и CO_2 и переходит в поташ K_2CO_3. В воде и спирте растворяется весьма легко. Раствор представляет сильно щелочную едкую жидкость, действующую разрушающим образом на органические вещества (разрушает клетчатку, эпидермис кожи)

В силу своих сильно основных свойств KHO и находит себе громадное применение в технике.

Соединения калія съ галлоидами.

Съ галоидами калій даетъ рядъ соединеній: KCl, KBr, KJ, KFl, изъ которыхъ KCl встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „сильвина" и въ видѣ двойной соли съ хлористымъ магніемъ $KCl, MgCl_2 6H_2O$ въ залежахъ каменной соли въ Страссфуртѣ. Всѣ эти соединенія легко растворимы въ водѣ, имѣютъ соленый вкусъ и кристаллизуются въ кубахъ правильной системы.

„Сѣрнокаліевая соль K_2SO_4" (сѣрнокислый калій) получается изъ KCl дѣйствіемъ на него сѣрной кислоты, а также, какъ побочный продуктъ при многихъ химическихъ производствахъ. Онъ довольно трудно растворяется въ водѣ (1ч. въ 10ч. H_2O) и изъ раствора кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ, несодержащихъ кристаллизаціонной воды.

„Кислая сѣрнокаліева соль $KHSO_4$" получается при нагрѣваніи кристалловъ средней соли K_2SO_4 съ сѣрной кислотой, а также, какъ побочный продуктъ, при добываніи HNO_3 изъ каліевой селитры. Она весьма легко растворяется въ водѣ, чѣмъ и отличается отъ K_2SO_4; при нагрѣваніи свыше 200° теряетъ воду и переходитъ въ пиросѣрнокаліевую соль $K_2S_2O_7$, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи (вн. 600°) распадается, выдѣляя SO_3, и образуя K_2SO_4.

„Азотнокаліева соль KNO_3" (селитра), идущая въ громадныхъ количествахъ на приготовленіе пороха,

готовилась прежде почти исключительно въ такъ называемыхъ „селитрянницахъ", о которыхъ уже у насъ была рѣчь. Но въ послѣднее время, съ открытіемъ громадныхъ залежей чилійской селитры, которая сама не годна для приготовленія пороха вслѣдствіе ея гигроскопичности, большую часть каліевой селитры стали готовить изъ чилійской селитры обыкновеннымъ разложеніемъ ея съ хлористымъ каліемъ KCl:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

На этомъ второмъ способѣ полученія KNO_3 мы остановимся нѣсколько подробнѣе въ виду того, что законы, на которыхъ онъ основанъ, имѣютъ общее значеніе въ химіи. Превращеніе $NaNO_3$ въ KNO_3 совершается здѣсь при помощи взаимодѣйствія двухъ солей: $NaNO_3$ и KCl на основаніи законовъ, извѣстныхъ подъ названіемъ „законовъ Бертолле".

I „Если смѣшаемъ двѣ какія-нибудь соли въ водныхъ растворахъ, то между кислотами и основаніями, находящимися въ этихъ солях, происходитъ такое распредѣленіе, что въ результатѣ получаются одновременно четыре соли: двѣ первоначальныхъ и двѣ вновь образовавшихся";

такъ, въ нашемъ случаѣ, кромѣ $NaNO_3$ и KCl образуются еще двѣ соли: $NaCl$ и KNO_3. Для поясненія этого положенія Бертолле, скажемъ, что по теперешнимъ нашимъ воззрѣніямъ на растворы - при раствореніи солей въ водѣ происходитъ ихъ диссоціація, т. е. нѣкоторое ихъ количество въ водѣ распадается на основаніе и кислоту (для брусн, напрм. и

можно также показать прямо опытом, что в ея растворе в воде кроме буры содержится еще $NaHO$ и свободная борная кислота). Из этого факта диссоциации и является несомненно I положение Бертолле, так как естественно, что если мы совсем вместе растворы двух солей, то свободная кислота одной соли и основание другой, будучи отчасти связывать друг друга, что и повлечет за собою образование двух новых солей. (KNO и HCl, $NaNO$ и HNO_3).

II „Если одно из этих четырех соединений каким-нибудь из сферы действия остальных изымается (например, оно нерастворимо), то тогда реакция идет до конца в сторону образования этого соединения, и не останавливается так как в первом случае на некотором положении равновесия."

Так например, если смешать раствор $CaCl_2$ с раствором Na_2CO_3, то получим сначала 4 соли: $CaCl_2$, Na_2CO_3, $CaCO_3$ и $NaCl$. Но одна из этих солей, а именно: $CaCO_3$ в воде нерастворима, поэтому она выходит из сферы действия остальных, вследствие чего новые количества $CaCl_2$ и Na_2CO_3 вступают во взаимодействие, и так продолжается до тех пор, пока весь $CaCl_2$ не перейдет в $CaCO_3$.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl.$$

Точно также, если к раствору Na_2CO_3 прилить соляной кислоты HCl, то сначала образуются 4 соединения: Na_2CO_3, HCl, $NaCl$ и H_2CO_3; но так как H_2CO_3 распадается на H_2O и CO_2, и CO_2 – как тело летучее, удаляется из сферы действия, то по мере ея

увеличивания, образуются все новыя и новыя ея количества, и такимъ образомъ реакція:

$$Na_2CO_3 + 2KCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

проходитъ до конца.

Обращаясь теперь къ нашему случаю – добыванію KNO_3 изъ $NaNO_3$ обменнымъ разложеніемъ $NaNO_3$ съ KCl, замѣтимъ, что здѣсь должны по I положенію Бертолле образоваться 4 соли: $NaNO_3$, KCl KNO_3 и $NaCl$, всѣ растворимыя въ водѣ. Для того, чтобы заставить дѣйствовать въ этомъ случаѣ II законъ Бертолле, пользуются тѣмъ, что растворимость $NaCl$ и KNO_3 при различныхъ температурахъ неодинакова, а именно: растворимость $NaCl$ почти одинакова при различныхъ температурахъ, тогда какъ растворимость KNO_3 съ повышеніемъ температуры увеличивается весьма значительно. Такимъ образомъ, если смѣсь растворовъ $NaNO_3$ и KCl довести до кипѣнія, то по мѣрѣ удаленія воды, скоро настанетъ тотъ моментъ, когда для образующагося $NaCl$ не хватитъ уже растворителя, и онъ начнетъ выдѣляться, и когда, слѣдовательно, начнетъ дѣйствовать II законъ Бертолле. Нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, когда и для KNO_3 не хватитъ воды и онъ не начнетъ также выдѣляться изъ раствора, что легко замѣтить по характерной формѣ его кристалловъ; въ этотъ моментъ сливаютъ горячій растворъ съ выдѣлившагося $NaCl$ и даютъ ему охладиться; при этомъ изъ него и выкристаллизовывается KNO_3, которая при повторенной кристал.

лизации получается уже совершенно чистою.
KNO_3 кристаллизуется безъ кристаллизационной воды въ призмахъ ромбической системы, всегда изборожденныхъ продольными полосками. Въ водѣ, особенно въ горячей, она растворяется очень хорошо; при нагрѣваніи сначала плавится, а затѣмъ разлагается на кислородъ и азотно-каліевую соль KNO_2. —
„Углекалієва соль K_2CO_3", называемая также „поташемъ", получается изъ золы наземныхъ растеній, — Для чего золу подвергаютъ такъ называемому „методическому выщелачиванію", т.е. заставляютъ дѣйствовать одно и то-же количество воды послѣдовательно все на свѣжую и свѣжую золу, имѣя такимъ образомъ въ виду получить по возможности насыщенный растворъ K_2CO_3. Полученный растворъ выпариваютъ до суха, остатокъ прокаливаютъ для удаленія воды и разрушенія органическихъ примѣсей и такимъ образомъ получаютъ такъ называемый „сырой поташъ", — весьма нечистый, содержащій калійныя соли кислотъ сѣрной, соляной, кремневой и т.д. Для освобожденія его отъ примѣсей пользуются его легкой растворимостью въ водѣ: для этого его растворяютъ въ очень небольшомъ количествѣ воды, причемъ примѣси, будучи менѣе растворимы, осаждаются при стояніи раствора, и при выпариваніи слитаго раствора получается почти чистый, такъ называемый „мытый" поташъ. Вполнѣ чистый поташъ получается при прокаливаніи виннаго камня, причемъ онъ получается въ смѣси съ углемъ и его извле-

кают выщелачиванием, или-же из кислой углекалиевой соли $KHCO_3$. Эта последняя получается при пропускании углекислого газа через насыщенный раствор K_2CO_3 и так как она растворима гораздо труднее в воде, чем K_2CO_3, то и легко очистить кристаллизацией; при накаливании-же она разлагается с выделением CO_2, и дает чистый поташ.

Свойства. K_2CO_3 представляет из себя белый порошок, расплывающийся на воздухе, хорошо растворимый в воде, но совершенно нерастворимый в спирте. Раствор его имеет щелочную реакцию, на основании чего поташ и употребляется в технике, как дешевое основание.

„Сульфогидрат калия KHS" получается при пропускании H_2S через раствор KHO:

$$KHO + H_2S = KHS + H_2O.$$

По испарении раствора KHS получается в виде бесцветных кристаллов, состава $2KHS.H_2O$, расплывающихся на воздухе. Раствор его имеет щелочную реакцию.

„Сернистый калий K_2S" получается при прокаливании сернокалиевой соли K_2SO_4 с углем:

$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO;$$

из раствора кристаллизуется в бесцветных призмах, $K_2S.5H_2O$, расплывающихся на воздухе.

Общая характеристика соединений калия, а именно: что все они, лишь за очень немногими исключениями, растворимы в воде, может быть отнесена и ко всей группе щелочных металлов. Наиболее характер-

ною при этомъ является растворимость углекислыхъ солей, которыя растворимы лишь для металловъ этой группы. Изъ нерастворимыхъ соединеній К укажемъ на кремнефтористый калій K_2SiF_6, который получается въ видѣ объемистаго студенистаго мало-прозрачнаго осадка, почему и не особенно пригоденъ въ качественномъ анализѣ для осажденія солей калія; затѣмъ на кислую винокаліевую соль $C_4H_5O_6K$ (винный камень), и наконецъ, на двойную соль хлористой платины и хлористаго калія $PtCl_4 \cdot 2KCl$, такъ называемый „хлороплатинатъ калія", получающійся въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка. Соли калія окрашиваютъ пламя въ сіреневый цвѣтъ; спектръ такого пламени характеризуется двумя линіями – сіреневою и красною.

Рубидій. Rb=85 и Цезій. Cs=133.

Эти два элемента были открыты помощью спектральнаго анализа Бунзеномъ и Кирхгофомъ; они оказываются также достаточно распространенными въ природѣ, такъ какъ сопровождаютъ почти всегда калій, но встрѣчаются лишь въ весьма малыхъ количествахъ. По своему химическому характеру они представляются полными аналогами калія; такъ ихъ соли вполнѣ сходны съ солями этого послѣдняго; при этомъ такъ какъ хлороплатинаты ихъ ($PtCl_4 \cdot 2RbCl$ и $PtCl_4 \cdot 2CsCl$) труднѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ хлороплатинатъ калія, то этимъ и пользуются для от-

удѣленія ихъ отъ хлорогоплатината калія.

Натрій. Na = 23.

Натрій весьма распространенъ въ природѣ, преимущественно въ видѣ хлористаго натрія, который находится въ морской водѣ, въ водѣ соленыхъ озеръ, а также образуетъ громадныя залежи каменной соли. Металлическій натрій получается, подобно калію, накаливаніемъ смѣси углекатріевой соли съ углемъ; полученіе его не представляетъ такихъ затрудненій, какія встрѣчаются при полученіи калія, такъ какъ во 1-хъ) энергія его меньше энергіи калія и потому разложеніе Na_2CO_3 происходитъ при низшей температурѣ чѣмъ K_2CO_3, а во 2-хъ) съ CO онъ не даетъ взрывчатаго соединенія.

Натрій представляетъ собою металлъ въ свѣжемъ разрѣзѣ серебристо-бѣлаго цвѣта, мягкій, какъ воскъ, весьма быстро окисляющійся и тускнѣющій на воздухѣ, плавящійся при 95°,6 и при 742° превращающійся въ пары, горящіе на воздухѣ желтымъ пламенемъ. Воду разлагаетъ, также, какъ и K, при обыкновенной температурѣ, но съ нѣсколько меньшей энергіей, такъ что выдѣляющійся водородъ не загорается. Но если воспрепятствовать увлеченію Na по поверхности воды, удерживая его на одномъ мѣстѣ, то тогда воспламененіе водорода происходитъ.

„Окись натрія Na_2O" получается при окисленіи металлическаго Na въ сухомъ кислородѣ или воздухѣ;

по свойствамъ и составу вполнѣ сходна съ K_2O.

„Перекись натрія Na_2O_2" получается при сжиганіи Na въ струѣ сухого кислорода или воздуха и представляетъ собою бѣлый порошокъ, расплывающійся на воздухѣ.

„Гидратъ окиси натрія NaOH" (ѣдкій натръ) представляетъ собою вещество, весьма много употребляющееся въ техникѣ, гораздо болѣе, чѣмъ KHO, на основаніи во 1-хъ) его большей дешевизны по сравненію съ KHO, а во-2-хъ) и потому, что атомный вѣсъ Na менѣе атомнаго вѣса K и, слѣдовательно, для полученія даннаго эквивалента требуется NaHO во столько разъ менѣе KHO, во сколько атомный вѣсъ Na менѣе атомнаго вѣса K.

Полученіе NaHO, такъ-же какъ и его свойства совершенно аналогичны полученію и свойствамъ KHO.

„Хлористый натрій NaCl" (поваренная соль), какъ мы уже сказали, весьма распространенъ въ природѣ; онъ содержится въ морской водѣ, водѣ соленыхъ озеръ, а въ видѣ каменной соли образуетъ цѣлыя залежи въ Страссфуртѣ около Магдебурга, въ Велички въ Галиціи и въ Оренбургской губерніи, близъ Илецкой защиты. О добываніи изъ морской воды и воды соленыхъ озеръ мы говорить не будемъ, такъ какъ оно представляетъ собою лишь рядъ чисто техническихъ пріемовъ. Хлористый натрій легко растворимъ въ водѣ, притомъ въ кипящей лишь немногимъ болѣе, чѣмъ въ холодной: при 0° 100 ч. воды растворяютъ 36 ч. NaCl, при 100° - 39 ч. NaCl. Изъ раствора онъ кристал-

лизуется прозрачными кубами, причем при медленном испарении кристаллы ее показывают характерную особенность: они кристаллизуются в четырехсторонния полыя пирамиды, плавающия на воде.

„Бромистый и иодистый натрий $NaBr$ и NaJ" почти не имеют употребления в практике.

„Сернонатриевая соль Na_2SO_4" называемая также „глауберовою солью" встречается также в природе в виде минерала „тенардита", а также в морской воде и в воде многих минеральных источников. Она находит себе весьма большое применение в технике, (где часто для нея употребляется сокращенное название „сульфат"), главным образом при производстве соды и стекляннаго производства; употребляется также и в медицине, как слабительное средство. Потому ее готовят в огромных количествах заводским путем из хлористаго натрия и серной кислоты.

В воде Na_2SO_4 растворяется довольно легко и из раствора кристаллизуется с 10 част. воды: $Na_2SO_4 . 10H_2O$ в больших призмах одноклиномерной системы. Растворимость ея в воде с повышением температуры увеличивается весьма значительно, но до извѣстнаго предѣла - до 33° (при 0° 100 ч. H_2O растворяют 12 ч. $Na_2SO_4 . 10H_2O$, при 33° - 223); при дальнѣйшем же повышении растворимость начинает уменьшаться. Это объясняется тѣмъ, что при 33° сернонатровая соль, кристаллизующаяся с 10 ч. H_2O, начинает диссоциировать, давая $Na_2SO_4 . H_2O$, который растворяется в воде уже зна-

чительно менѣе $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

Na_2SO_4 весьма легко даетъ „пересыщенные" растворы: если приготовленный при 33° растворъ ея охлаждать въ закрытомъ сосудѣ, то по охлажденіи онъ не выдѣляетъ кристалловъ; но кристаллизація происходитъ почти мгновенно, если сосудъ открыть, чтобы растворъ пришелъ въ соприкосновеніе съ воздухомъ или бросить въ растворъ кристалликъ этой-же соли.

„Сѣрнистыя соединенія Na" вполнѣ сходны съ соединеніями калія; въ практикѣ не примѣняются.

„Азотнонатріевая соль $NaNO_3$" (чилійская селитра) встрѣчается въ Чили, образуя громадныя залежи; изъ растворовъ кристаллизуется въ коротенькихъ ромбоэдрахъ, весьма близкихъ къ кубу, почему называется также „кубическою селитрой". Отъ KNO_3 она отличается своею гигроскопичностью; употребляется въ большихъ количествахъ для приготовленія азотной кислоты и калійной селитры.

„Углекислонатріевая соль Na_2CO_3" или „Сода" имѣетъ громадное примѣненіе въ техникѣ, почему и добываніе ея представляется операціей весьма важной. Вначалѣ она добывалась изъ золы морскихъ растеній, которыя при своемъ сожиганіи даютъ золу, содержащую главнымъ образомъ углекислый натрій. Въ настоящее-же время сода получается въ громадномъ количествѣ заводскимъ путемъ, причемъ исходнымъ матеріаломъ для ея полученія служитъ хлористый натрій. Существуетъ много способовъ для переработки NaCl въ Na_2CO_3; изъ нихъ мы укажемъ на два: 1) способъ

Леблана - более старый и 2) более новый, так называемый „аммиачный способъ", вытесняющий мало-помалу первый.

„Способъ Леблана" состоитъ въ слѣдующемъ: сначала переводятъ NaCl при посредствѣ сѣрной кислоты въ сульфатъ при нагрѣваніи:

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

причемъ, какъ побочный продуктъ, получается весьма цѣнная соляная кислота.

Полученный сульфатъ смѣшиваютъ съ углемъ и мѣломъ и подвергаютъ сильному накаливанію въ отражательныхъ печахъ. При этомъ происходитъ слѣдующая реакція: сперва сульфатъ раскисляется углемъ, образуя сѣрнистый натрій и углекислый газъ, что можетъ быть выражено уравненіемъ

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2;$$

затѣмъ полученный сѣрнистый натрій Na_2S реагируетъ съ углекислой солью, причемъ и получается сода и сѣрнистый кальцій:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Если-бы реакція шла по только-что написанному уравненію, т.е. получался-бы сѣрнистый кальцій CaS, то отдѣлить его отъ Na_2CO_3 было-бы очень трудно, такъ какъ онъ также растворимъ въ водѣ. Но при этомъ вслѣдствіе высокой температуры печей происходитъ разложеніе избытка $CaCO_3$ на CO_2 и CaO; окись-же кальція CaO тотчасъ-же соединяется съ CaS, и даетъ двойную соль $CaO.2CaS$, такъ называемый „со-

довый остатокъ", въ водѣ нерастворимый и такимъ образомъ извлеченіе соды можетъ быть легко достигнуто систематическимъ выщелачиваніемъ водою.

„Амміачный способъ", основанный на законѣ Бертолле и разработанный Сольвеемъ, состоитъ въ слѣдующемъ. Если насыщенный растворъ $NaCl$ насыщать подъ давленіемъ амміакомъ и углекислымъ газомъ, то при этомъ образуется сперва кислая углеамміачная соль $(NH_4)HCO_3$. При этихъ-же условіяхъ по закону Бертолле между $NaCl$ и образовавшимся $(NH_4)HCO_3$ начинается реакція двойного обмѣна, при чемъ получается кислая углекатріевая соль, въ водѣ трудно растворимая и поэтому получающаяся въ осадкѣ, и NH_4Cl – нашатырь въ растворѣ:

$$NaCl + (NH_4)HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Кислая-же углекатріевая соль при накаливаніи даетъ соду, выдѣляя углекислый газъ и воду:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Этотъ способъ имѣетъ то преимущество передъ способомъ Леблана, что при немъ не получается такихъ отбросовъ какова, напримѣръ, „содовые остатки", напротивъ здѣсь утилизируются всѣ побочные продукты, а именно: изъ нашатыря дѣйствіемъ на него извести опять выдѣляютъ амміакъ, который такъ-же, какъ не выдѣляющійся при накаливаніи $NaHCO_3$ углекислый газъ, снова идетъ на насыщеніе новаго количества $NaCl$; кромѣ того способъ этотъ даетъ большую экономію въ топливѣ по сравненію съ Лебланов-скимъ способомъ ($NaHCO_3$ разлагается уже отъ 100°), а по-

получаемая по этому способу сода отличается отъ леблановской большею чистотою. Но зато при добываніи соды по способу Леблана, какъ побочный продуктъ, получается весьма цѣнная соляная кислота и поэтому этотъ способъ все еще соперничаетъ со способомъ амміачнымъ. -Сода очень хорошо растворяется въ водѣ, подобно K_2CO_3, но отличается отъ этого послѣдняго сильнымъ стремленіемъ къ кристаллизаціи, такъ что ее очень легко очистить отъ примѣсей. Кристаллизуется она съ различнымъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды; такъ, при обыкновенной температурѣ она даетъ кристаллы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, при 30-50° — $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$. При накаливаніи безводной углекалріевой соли она плавится и уплотняется, но не разлагается и CO_2 не выдѣляетъ; эта прочность углекислыхъ солей является весьма характернаго для всей этой группы. Растворъ соды въ водѣ имѣетъ щелочную реакцію, хотя она, какъ и поташъ, является среднею солью; на этомъ основаніи она и имѣетъ громадное примѣненіе въ техникѣ. -Всѣ соли натрія легко растворимы въ водѣ и исключеніе составляетъ лишь кислая пиросурьмяннонатріевая соль $Na_2H_2Sb_2O_7$, получающаяся въ видѣ кристаллическаго осадка. Всѣ соединенія Na окрашиваютъ пламя въ желтый цвѣтъ; спектръ такого пламени характеризуется яркой желтой линіей, распадающейся при сильномъ увеличеніи на нѣсколько линій.

Литій Li=7.

Въ природѣ литій встрѣчается въ видѣ силикатовъ.

въ нѣкоторыхъ минералахъ, напримѣръ, въ литіевой слюдѣ, а также въ золѣ многихъ растеній, особенно табака, которыя извлекаютъ литій изъ почвы. Металлическій литій представляетъ изъ себя металлъ серебристо-бѣлаго цвѣта, весьма мягкій и легкій (уд. в.=0,59), разлагающій воду. Соли его весьма сходны съ солями натрія, за исключеніемъ фосфорнолитіевой и углелитіевой солей, которыя трудно растворимы въ водѣ; эта трудная растворимость этихъ двухъ солей приближаетъ литій къ металламъ слѣдующей группы: барію и стронцію.

Аммоній.

Въ соляхъ аммонія, получающихся прямымъ сліяніемъ амміака съ кислотами, мы предполагаемъ существованіе особой группы „аммонія NH_4", играющей роль одноатомнаго металла. Металлическій характеръ этой группы аммонія подтверждается существованіемъ „аммоніевой амальгамы", вполнѣ сходной съ амальгамами K и Na. Такая амальгама аммонія получается, если амальгаму натрія внести въ крѣпкій растворъ нашатыря NH_4Cl; при этомъ амальгама сильно увеличивается въ объемѣ и въ результатѣ получается весьма объемистая масса металлическаго вида, представляющая собою амальгаму аммонія. Амальгама эта весьма непрочна, скоро распадается на Hg, NH_3 и H, такъ что существуетъ предположеніе, что здѣсь мы имѣемъ дѣло не съ амальгамой аммонія, а лишь съ

ртутью, вдвинутой въ пчну.

„Хлористый аммоній NH_4Cl" или „нашатырь" первоначально получается при перегонкѣ верблюжьяго помета (въ Ливійской пустынѣ, близъ храма Аммона, откуда и названіе нашатыря - sal ammoniacum); въ настоящее время добывается почти исключительно, какъ побочный продуктъ при газовомъ производствѣ. Для этого получающуюся при этомъ производствѣ такъ называемую „газовую воду" насыщаютъ соляной кислотой, полученный растворъ нашатыря испаряютъ до суха и полученный остатокъ прокаливаютъ, причемъ нашатырь возгоняется и получается въ видѣ сплошной кристаллической массы, состоящей изъ длинныхъ игольчатыхъ кристалловъ; иглы эти наблюдаются въ формѣ призмы, хотя нашатырь и кристаллизуется въ формѣ октаэдровъ правильной системы, и это объясняется тѣмъ, что иглы эти представляютъ собою нѣсколько сросшихся вмѣстѣ октаэдрическихъ кристалловъ.

Нашатырь легко растворяется въ водѣ; при нагрѣваніи превращается въ паръ не плавясь; но пары его оказываются содержащими не нашатырь, а NH_3 и HCl, которые при охлажденіи снова соединяются въ NH_4Cl. О такой диссоціаціи нашатыря можно судить изъ слѣдующаго: если въ загнутомъ концѣ стеклянной трубки нагрѣвать немного NH_4Cl, то изъ трубки сперва выдѣляется NH_3, который, какъ газъ меньшей плотности по сравненію съ HCl, быстрѣе диффундируетъ и присутствіе котораго легко

обнаружить лакмусовой бумажкой.

„Углекислая соль аммония". При перегонке смеси сухого нашатыря с углекислой солью следовало-бы ожидать образования средней соли - углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$:

$$2NH_4Cl + CaCO_3 = CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3.$$

Но при этом, как оказывается, происходит образование не этой соли, а карбаминово-кислого аммония $NH_2.CO_2.NH_4$, который представляет собою карбаминовую кислоту $CO{=}^{OH}_{NH_2}$, в которой H гидроксила замещен группой NH_4, т.е. $CO{=}^{ONH_4}_{NH_2}$.

Образование этой соли представляется вполне понятным; действительно, при высокой температуре нашей реакции диссоциирует, как $CaCO_3$, выделяя CO_2, так и NH_4Cl, выделяя NH_3; при взаимодействии-ии NH_3 и CO_2 и получается карбаминово-кислый аммоний:

$$2NH_3 + CO_2 = CO{=}^{NH_2}_{ONH_4}$$

„Продажная углеаммониевая соль" может быть разематрливаема, как смесь кислой углеаммониевой соли с карбаминовокислым аммонием:

$$(NH_4)HCO_3 + NH_2.CO_2.NH_4.$$

Она представляет из себя бульк массу, которая теряет на воздухе NH_3 и CO_2 и переходит в кислую углеаммиачную соль „$(NH_4)HCO_3$".

Что касается до средней $(NH_4)_2CO_3$ и кислой $(NH_4)HCO_3$ углеаммиачных солей, то они также весьма непрочны и легко переходят одна в другую, смотря по условиям. Средняя соль в сухом виде постепенно теряет NH_3 и переходит в соль кислую; в водном

растворъ наоборотъ болѣе прочною является соль средняя. -Всѣ соли аммонія летучи и разлагаются при нагрѣваніи. Хлорогеллатинатъ аммонія $PtCl_4 . 2NH_4Cl$ нерастворимъ въ водѣ, и такъ-же, какъ и соли К, является въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка.

Группа щелочно-земельныхъ металловъ.

Къ металламъ этой группы принадлежатъ: Ca = 40, Sr = 87 Ba = 137; Mg = 24; собственно группа эта гораздо многочисленнѣе, къ ней принадлежатъ еще, напримѣръ, Zn, Hg и т. д., но эти остальные металлы мы для удобства разсмотримъ впослѣдствіи при тяжелыхъ металлахъ. Металлы эти называются щелочно-земельными, потому что съ одной стороны они образуютъ весьма энергичныя основанія, подобныя щелочамъ, а съ другой стороны въ природѣ ихъ соединенія образуютъ нерастворимую массу земли, а окиси ихъ имѣютъ землистый видъ.

Металлы двухатомны и обнаруживаютъ такое-же постепенное измѣненіе свойствъ съ измѣненіемъ атомнаго вѣса, какъ и щелочные металлы, а именно: съ повышеніемъ атомнаго вѣса увеличивается химическая энергія и металлическій характеръ элемента; такъ, барій энергичнѣе разлагаетъ воду, чѣмъ Ca и Sr, равно какъ и гидратъ окиси барія является наиболѣе сильною щелочью, сходною съ ѣдкимъ кали. Стронцій по своему химическому характеру занимаетъ середину между баріемъ и кальціемъ. Весьма замѣчатель-

ного для этой группы является также закономерная последовательность в свойствах солей и гидратов этих металлов соответственно возрастающих их атомных весов. Так, например, растворимость гидратов окисей этих металлов увеличивается с увеличением атомного веса элемента: $Mg(OH)_2$ в воде нерастворим, $Ba(OH)_2$ в горячей воде уже растворяется довольно легко. Прочность этих гидратов также оказывается увеличивающейся с увеличением атомного веса: $Mg(OH)_2$ легко при нагревании теряет воду, $Ba(OH)_2$ не отдает ее ни при какой температуре. Также самое можно сказать и относительно прочности углекислых солей: $MgCO_3$ отдает CO_2 очень легко, $BaCO_3$ не разлагается ни при каких температурах или же разлагается только отчасти. Для сернокислых соединений растворимость также последовательно изменяется с увеличением их атомного веса, но только обратно: растворимость этих солей с увеличением атомного веса уменьшается; так, $MgSO_4$ можно причислить к легко-растворимым солям, $CaSO_4$ требует уже для растворения ок. 400 ч. воды, и наконец $BaSO_4$ принадлежит к тем, в воде совершенно нерастворимым. Характерною для этой группы металлов особенностью является вообще значительная прочность растворения большинства их соединений, в противоположность щелочным металлам, что и дает возможность отделять щелочно-земельные металлы от щелочных. Наиболее важным в практическом отношении из металлов этой группы является

кальцій, съ котораго мы и начнемъ наше изложеніе этой группы.

Кальцій. Ca=40.

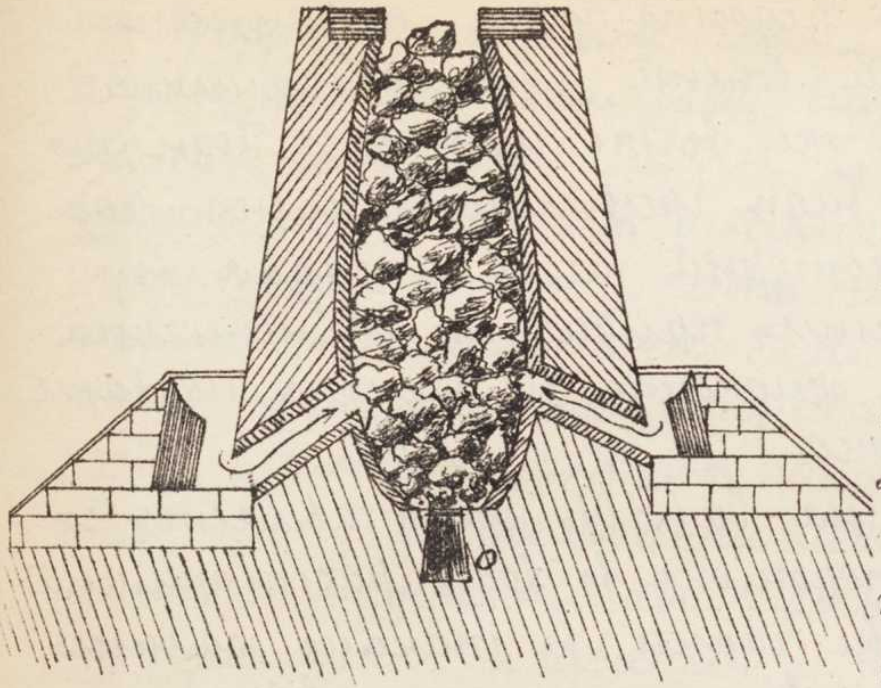
Кальцій является элементомъ весьма распространеннымъ въ природѣ. Чаще всего онъ встрѣчается въ видѣ углекислой соли ($CaCO_3$), образующей громадныя залежи известняковъ, мѣла, мрамора и др., а также кристаллы - „исландскаго шпата", „арагонита". Весьма распространенною въ природѣ является также и сѣрнокислая соль кальція - „гипсъ" и „ангидритъ"; наконецъ, кости высшихъ животныхъ, и различныя отложенія у животныхъ низшихъ, напримѣръ, раковины состоятъ изъ известковыхъ соединеній, кости преимущественно изъ фосфорно-известковой соли, раковины - изъ углеизвестковой. Вообще роль кальція въ природѣ весьма значительна; не менѣе значительна она и въ техникѣ, гдѣ въ видѣ доступности и дешевизны гидрата окиси кальція $Ca(HO)_2$, представляющего собою основаніе, по энергіи стоящее рядомъ съ ѣдкимъ кали и натромъ, этотъ гидратъ и употребляется во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда требуется сильная щелочь.

Металлическій кальцій получается электролизомъ расплавленнаго хлористаго кальція и представляетъ собою металлъ средняго цвѣта, уд. в. 1,55, энергично, подобно натрію, разлагающій воду.

„Окись кальція (CaO)" или такъ называемая

„негашеная известь" получается на практике въ громадныхъ количествахъ заводскимъ путемъ обжиганія известняка $CaCO_3$, который при накаливаніи разлагается на окись кальція CaO и угольный ангидридъ: $CaCO_3 = CaO + CO_2$.

Съ этимъ разложеніемъ углекислаго кальція мы уже встрѣчались при разсматриваніи законовъ диссоціаціи, а именно, что диссоціація зависитъ не только отъ температуры, но и отъ внѣшняго давленія, что каждой температурѣ соотвѣтствуетъ и опредѣленное давленіе, т.е. давленіе, при которомъ разложеніе больше не совершается. Въ силу этого, хотя разложеніе углекислаго кальція и начинается уже при 450°, но оно можетъ быть доведено до конца при температурахъ сравнительно невысокихъ лишь при томъ условіи, если удалять выдѣляющійся угольный ангидридъ; наоборотъ, при накаливаніи въ закрытомъ сосудѣ разложеніе $CaCO_3$ тотчасъ-же останавливается лишь только давленіе, производимое выдѣляющимся угольнымъ ангидридомъ достигнетъ извѣстнаго предѣла. На практикѣ это разложеніе известняка производится весьма легко и при температурахъ сравнительно невысокихъ въ особаго устройства печахъ, въ которыхъ выдѣляющійся при накаливаніи $CaCO_3$ угольный ангидридъ тотчасъ-же удаляется тягой продуктовъ горѣнія топлива. Такія печи для обжиганія известняка (чер. 3) имѣютъ топку, устроенную снизу, гдѣ что наиболѣе сильное накаливаніе происходитъ въ нижней части печи; здѣсь и начинает-



ся диссоциация $CaCO_3$, причем продукты горѣнія могутъ свободно удаляться черезъ открытое верхнее отверстіе печи, причемъ они увлекаютъ съ собою и выдѣляющійся угольный ангидридъ. Внизу печи устраивается ходъ (o) для выгребанія сожженой извести, сверху-же постоянно засыпается новое количество известняка, такъ что такія печи могутъ существовать непрерывно.

Окись кальція представляетъ собою бѣлую аморфную массу, притягивающую изъ воздуха влагу и углекислый газъ и переходящую при этомъ въ углекислую соль кальція.

Примѣняемыя извести весьма разнообразны, но наибольшее количество ихъ идетъ на изготовленіе цементовъ, т.е. такихъ тѣстообразныхъ массъ, которыя при постройкахъ примѣняются для связыванія кирпичей и камней. Для этой цѣли известь подвергаютъ дѣйствію воды, ее, какъ говорятъ, „гасятъ", причемъ получается гидратъ окиси кальція, называемый „гашеною" или „ѣдкою" известью:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

При этой реакціи отдѣляется такъ много тепла, что вода нагрѣвается до кипѣнія. При этомъ,

если воды было взято недостаточно, то известь разсыпается въ мелкій бѣлый порошокъ гашеной извести $Ca(HO)_2$; если-же взять избытокъ воды, то $Ca(HO)_2$ получается въ видѣ чрезвычайно мелко-раздѣленнаго порошка, который плохо оттѣсняя въ силу этого въ жидкости, придаетъ ей молочный видъ, откуда такая жидкость и носитъ названіе „известковаго молока".

Гидратъ окиси кальція $Ca(HO)_2$ представляетъ собою бѣлый рыхлый порошокъ, въ водѣ растворимый весьма мало, однако все-таки въ такомъ количествѣ, что известковая вода осаждается CO_2, такъ какъ при этомъ получается $CaCO_3$, въ водѣ еще менѣе растворимая. Растворъ $Ca(HO)_2$ въ водѣ, называемый „известковой водою", имѣетъ сильную щелочную реакцію, почему и находитъ не мало практическихъ примѣненій, напримѣръ, при приготовленіи KHO, $NaHO$, бѣлильной извести и т. д. Но главное количество его, какъ мы уже сказали, идетъ на приготовленіе цементовъ. Цементы бываютъ двухъ различныхъ родовъ: „воздушные", - затвердѣвающіе на воздухѣ, и „гидравлическіе", - получающіе наибольшую крѣпость при затвердѣваніи подъ водою. Самый обыкновенный воздушный цементъ это „известка" или „растворъ", употребляющійся при постройкахъ для связыванія кирпичей и представляющій собою тѣстообразную смѣсь гашеной извести съ пескомъ и водою. Затвердѣваніе извести основано на свойствѣ $Ca(HO)_2$ притягивать

изъ воздуха углекислый газъ и переходитъ при этомъ въ углекислую соль $CaCO_3$, вещество гораздо более плотное; это превращение $Ca(HO)_2$ въ $CaCO_3$ и есть одна изъ причинъ затвердѣванія извести. Весьма важную роль играетъ при этомъ и песокъ. Его дѣйствіе двоякое: чисто механическое и химическое. Первое состоитъ въ слѣдующемъ: такъ какъ при процессѣ перехода $Ca(HO)_2$ въ $CaCO_3$, известка, теряя воду, сильно сокращается въ объемѣ, почему сильно растрескивается и, слѣдовательно, не имѣетъ уже большой прочности, то песокъ, будучи перемѣшанъ съ известью, и препятствуетъ такому растрескиванію, такъ какъ известь связываетъ отдѣльныя песчинки другъ съ другомъ и образуетъ одну цѣльную сплошную массу. Но главная роль песка - химическая: известь въ качествѣ весьма энергичнаго основанія реагируетъ съ пескомъ, хотя и весьма поверхностно (на стекло, напримѣръ, известь оставляетъ слѣдъ), и эта реакція ведетъ за собою образованіе силиката, вещества весьма прочнаго, который и дѣлаетъ цементъ съ теченіемъ времени все болѣе и болѣе крѣпкимъ.

Что касается до гидравлическаго цемента, то составъ его нѣсколько иной. Въ природѣ попадаются известняки, содержащіе примѣсь глины, т.е. силиката алюминія. Если обжечь такой известнякъ, и измельчить затѣмъ обожженную массу, то и получается гидравлическій цементъ. (Такой природный гидравлическій цементъ находится между прочимъ въ Ю. Англіи около Портланда, от-

куда и его названіе „портландскій"), но обыкновенно гидравлическій цементъ готовятъ искусственно прокаливаніемъ измельченныхъ известняковъ съ глиной (Романскій цементъ). Затвердѣваніе гидравлическаго цемента или правильнѣе необходимость для этого большого количества воды, до сихъ поръ еще не вполнѣ выяснена и относительно этого можно строить пока лишь догадки. Глина есть уже силикатъ, притомъ въ цементѣ ея находится весьма много; поэтому въ присутствіи воды силикатъ этотъ вступаетъ въ свои права и силикатизируетъ песокъ. Необходимый-же при этомъ для большей прочности сцѣпленія, избытокъ воды, какъ предполагаютъ, облегчаетъ реакцію между глиной и известью; если воды нѣтъ или ея мало, то глина будетъ играть роль, подобную той, какую играетъ песокъ; но при избыткѣ воды начинается распредѣленіе кремневой кислоты на всю известь, — и въ этомъ вѣроятно роль воды при затвердѣваніи гидравлическаго цемента. Практика показываетъ, что наилучшее затвердѣваніе получается въ томъ случаѣ, когда цементъ затвердѣваетъ все время въ водѣ, когда, слѣдовательно, всѣ эти реакціи идутъ и заканчиваются въ водѣ. „Негорѣлый кальцій CaO_2" получается, какъ побочный продуктъ при многихъ химическихъ производствахъ, напримѣръ, при приготовленіи аммиака, соды и т. п. Онъ весьма легко растворяется въ водѣ и сильно поглощаетъ влагу, почему на воздухѣ расплывается. Въ силу большого сродства къ водѣ

къ воздуху хлористый кальцій и употребляется для высушиванія газовъ, а также для отнятія воды у такихъ для отнятія воды у такихъ жидкостей, въ которыхъ онъ нерастворимъ, напримѣръ, у CS_2. (для осушки спирта онъ употребленъ быть не можетъ, такъ какъ даетъ съ этимъ послѣднимъ молекулярное соединеніе, подобное тому, какое онъ даетъ съ водой). Изъ воднаго раствора онъ кристаллизуется съ 6 ч. H_2O, изъ которыхъ четыре частицы теряетъ будучи полученъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса, но 2 отгонятъ очень трудно, лишь при очень сильномъ накаливаніи. Для обезвоживанія $CaCl_2$ его нагрѣваютъ, причемъ вода улетаетъ, а $CaCl_2 . 2H_2O$ получается въ видѣ весьма пористой массы, которая собственно и употребляется для осушки газовъ. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры удаляется и остальная кристаллизаціонная вода, безводный хлористый кальцій плавится и застываетъ въ кристаллическую массу, которая для цѣлей осушки употребляется лишь въ исключительныхъ случаяхъ. При этомъ необходимо имѣть въ виду то обстоятельство, что $CaCl_2$, какъ и другіе подобные ему члены этой группы металловъ, при нагрѣваніи подъ конецъ реагируетъ съ остающейся водой:

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl,$$

такъ что обезвоженный $CaCl_2$ содержитъ всегда изрядную CaO, что и слѣдуетъ имѣть въ виду, употребляя его при анализахъ (прежде употребленія необходимо обработать его CO_2).

Кристаллический $CaCl_2 . 6H_2O$. въ водѣ растворяется съ сильнымъ понижеміемъ температуры, почему употребляется для охлаждающихъ смѣсей (при смѣшеніи со снѣгомъ получается $t = -40°$).

„Бромистый и іодистый кальцій" $CaJ_2 . CaBr_2$ весьма сходны съ $CaCl_2$; CaJ_2 является почти единственнымъ осадителемъ іода HJ, такъ какъ іода этого $CaCl_2$ приготовить было невозможно.

„Фтористый кальцій $CaFl_2$" въ природѣ встрѣчается въ видѣ минерала „плавиковаго шпата", кристаллизующагося въ кубахъ правильной системы. Получается также при взаимодѣйствіи растворовъ $CaCl_2$ и фтористаго натрія въ видѣ аморфнаго осадка, въ водѣ совершенно нерастворимаго, чѣмъ $CaFl_2$ и отличается отъ другихъ галлоидныхъ соединеній кальція.

„Сѣрнокальціевая соль ($CaSO_4$)" встрѣчается въ природѣ, какъ безводная, образуя минералъ „ангидритъ", такъ и въ соединеніи съ 2 гр. H_2O, образуя минералъ: – „гипсъ" ($CaSO_4 . 2H_2O$). Изъ нихъ гипсъ имѣетъ разнообразныя употребленія въ практикѣ на основаніи слѣдующаго своего свойства: если отъ измельченнаго гипса отнять нагрѣваніемъ до 110° воду, то получающійся при этомъ бѣлый аморфный порошокъ обладаетъ способностью давать при смѣшеніи съ водою тѣсто, быстро затвердѣвающее на воздухѣ, причемъ это затвердѣваніе основано на томъ, что обезвоженный гипсъ („алебастръ") снова притягиваетъ къ себѣ воду и переходитъ въ кри-

талическое видоизменение $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; необходимо замѣтить при этомъ, что температура, при которой совершается отнятіе у гипса воды, не должна быть значительно выше 110°, такъ какъ иначе получается гипсъ, не имѣющій способности присоединять къ себѣ воду, и слѣдовательно, затвердѣвать, и потому и не годный для цѣлей практики„ (перекаленный гипсъ)."

Сѣрнокальціевая соль представляетъ собою вещество въ водѣ растворимое весьма трудно, гипсъ въ горячей труднѣе, чѣмъ въ холодной, т.е. и для этого соединенія кальція существуетъ въ этомъ отношеніи такая аномалія какъ и для многихъ другихъ известковыхъ соединеній, напримѣръ, для $Ca(HO)_2$.

„Углекальціевая соль $CaCO_3$" (углекислый кальцій) находится въ природѣ въ самыхъ разнообразныхъ видахъ: въ видѣ „мѣла", который подъ микроскопомъ оказывается состоящимъ изъ раковинъ весьма мелкихъ одноклѣточныхъ животныхъ и является гигроскопомъ. химически довольно чистымъ; въ видѣ „известняковъ", весьма различной твердости; „мрамора" и т. п.

Совершенно чистый углекислый кальцій находится въ природѣ кристаллизующимся въ двухъ системахъ: въ гексагональной системѣ – „известковый шпатъ", прозрачная разновидность котораго извѣстна подъ названіемъ: „исландскаго шпата" и въ ромбической системѣ – „арагонитъ".

Углекислый кальцій можетъ быть полученъ и водянымъ

путемъ, дѣйствіемъ на растворы солей кальція углекислыми щелочами, причемъ онъ получается въ видѣ аморфнаго осадка. Въ чистой водѣ $CaCO_3$ нерастворимъ, но растворяется нѣсколько въ водѣ, содержащей углекислоту, почему всегда и находится во всѣхъ природныхъ водахъ. Это обстоятельство объясняетъ намъ нѣкоторыя какъ природныя, такъ и техническія явленія, напримѣръ, образованіе накипи въ котлахъ, сталактитовъ и сталагмитовъ въ пещерахъ и т. п. Дѣло въ томъ, что въ водѣ, содержащей нѣкоторое количество CO_2, растворяется часть углекислой извести, но при кипяченіи такой воды на воздухѣ или-же при ея кипяченіи угольный ангидридъ улетучивается, а это ведетъ за собою выпаденіе изъ раствора углекислаго кальція, чѣмъ и объясняется, напримѣръ, образованіе накипей.

„Сѣрнистый кальцій" CaS получается въ чистомъ видѣ при накаливаніи гипса съ углемъ. Онъ почти нерастворимъ въ водѣ и употребляется въ практикѣ на основаніи особаго своего свойства, общаго и для сѣрнистыхъ барія и стронція, а именно: способности свѣтиться въ темнотѣ, послѣ того какъ онъ былъ подвергнутъ нѣкоторое время дѣйствію солнечнаго свѣта. На этомъ и основано приготовленіе такъ называемыхъ „свѣтящихся красокъ" прокаливаніемъ сѣры съ избыткомъ извести.

Барій. Ba=137.

Барій встрѣчается въ природѣ въ видѣ сѣрнокислой

соли $BaSO_4$, называемой „тяжелым шпатом" и реже в виде углекислой соли $BaCO_3$, называемой „витеритом". Эти два минерала и служат исходными для получения соединений бария, для чего или углекислую соль $BaCO_3$ растворяют в кислотах, или-же сернокислый барий $BaSO_4$, в виду нерастворимости его в кислотах, превращают сначала прокаливанием его с углем в сернистый барий, растворимый в воде и легко разлагаемый кислотами:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Металлический барий получается разложением сплавленного хлористого бария гальваническим током и представляет из себя металл желтого цвета, уд. веса 3,6, быстро окисляющийся на воздухе и легко разлагающий воду при обыкновенной температуре.

„Окись бария BaO" не может быть получена подобно CaO накаливанием углекислой соли бария в виду весьма большой прочности этой последней. Поэтому для получения ее исходят из азотнокислого бария $Ba(NO_3)_2$, при накаливании которого и получается безводная окись бария в виде нагретой масс, серого цвета. Она энергично соединяется с водою и на этом основании находит себе применение в химической практике, как обезвоживающее средство: когда невозможно, например, бывают воспользоваться сернофорным ангидридом в виду того, что он представляет собою кислотный оксид, то в таких случаях обыкновенно и употребляют окись бария; так, некоторые спирты вполне обезвоживаются лишь при посредстве этой последней.

„Гидратъ окиси барія - $Ba(OH)_2$" - получается при раствореніи окиси барія въ водѣ; представляетъ изъ себя соединеніе весьма прочное, такъ что при самомъ сильномъ накаливаніи только плавится, но не разлагается на окись барія и воду. Растворъ, называемый „баритовой водою" представляетъ изъ себя сильную щелочь; при охлажденіи его выдѣляются такъ называемые „баритовые кристаллы", состава $Ba(OH)_2 . 8H_2O$.

„Перекись барія BaO_2" получается при накаливаніи окиси барія въ струѣ кислорода или воздуха и примѣняется преимущественно для полученія перекиси водорода.

„Хлористый барій $BaCl_2$" получается при обработкѣ сѣрнистаго барія BaS соляной кислотой; онъ хорошо растворимъ въ водѣ и изъ раствора кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ таблицъ $BaCl_2 . 2H_2O$.

„Азотнокислый барій $Ba(NO_3)_2$" растворимъ въ водѣ нѣсколько труднѣе $BaCl_2$, и изъ раствора кристаллизуется безъ воды безцвѣтными октаэдрами; употребляется въ анализѣ, какъ реактивъ на сѣрную кислоту, а также въ пиротехникѣ для приготовленія зеленыхъ огней.

„Сѣрнокислый барій $BaSO_4$" встрѣчается въ природѣ въ видѣ „тяжелаго шпата" и получается осажденіемъ растворимыхъ солей барія сѣрною кислотою въ видѣ бѣлаго осадка.

„Углекислый барій $BaCO_3$" встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „витерита" и въ видѣ бѣлаго осадка получается при осажденіи растворимыхъ со-

лей бария углекислыми солями щелочных металлов. Растворяется несколько в воде, содержащей углекислоту, но значительно менее углекислого кальция $CaCO_3$; при большом избытке угля плавится, но разлагается при этом только отчасти, гораздо труднее всех других углекислых солей металлов этой группы.

Стронций. Sr=87.

Стронций встречается в природе довольно редко в виде сернокислой соли $SrSO_4$ - минерала „целестина" и углекислой - $SrCO_3$ - минерала „стронцианита". Эти минералы и служат источниками для получения других соединений стронция.

Металлический стронций получается при разложении хлористого стронция гальваническим током и представляет собою металл цветного цвета, уд. веса 2,5, окисляющийся на воздухе и разлагающий воду при обыкновенной температуре. Соединения его совершенно сходны с соединениями Ba и по своим свойствам занимают середину между соединениями Ba и Ca; в практике они идут почти исключительно на приготовление красных бенгальских огней.

Магний. Mg=24.

Магний весьма распространен в природе и почти всегда сопровождается кальцием. Растворимые соли его встречаются почти во всех природных водах; некоторые образуют целые соляные массы,

натрия, углекислая соль $MgCO_3$ - „магнезит" и двойная соль углекислого кальция с углекислым магнием - „доломит". Весьма распространенным является магний и в виде силикатов, образуя минералы: „серпентин", „тальк", „морскую пену", „асбест" и др.

Металлический магний получается электролизом хлористого магния или - все восстановлением этой соли металлическим натрием при сплавлении в закрытых тиглях. Но на практике берут обыкновенно не хлористый магний, а двойную соль $MgCl_2 . NaCl$ по той причине, что $MgCl_2$ трудно получить безводным, а также потому, что при той высокой температуре, которую требует эта реакция восстановления, хлористый магний показывает все большую летучесть:

$$MgCl_2 . NaCl + 2Na = 3NaCl + Mg.$$

Сплавленную массу сначала выщелачивают водою и для окончательной очистки подвергают полученный магний перегонке.

Магний представляет собою металл серебристо-белого цвета; уд. веса 1,75, весьма ковкий и тягучий, так что легко может быть вытянут в ленты. От других металлов этой группы он отличается тем, что разлагает воду лишь при кипячении, да и то весьма медленно. На воздухе он довольно постоянен, но зажженный горит ярким белым пламенем, весьма богатым химическими лучами (ультрафиолетовыми), почему и употребляется в

фотографии.

„Окись магния" – образуется при горении магния и получается при прокаливании углекислого магния $MgCO_3$:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2;$$

она представляет собою белый, аморфный, весьма объемистый порошок, употребляющийся в медицине под названием „жженой магнезии" (Magnesia usta). С водою, если только не была сильно прокалена, она соединяется, образуя гидрат $Mg(OH)_2$.

„Гидрат окиси магния $Mg(OH)_2$" получается осаждением растворимых солей магния едкими щелочами в виде студенистого осадка, нерастворимого в воде и еще хуже отвердевающего в ней, чем гидрат окиси кальция; на воздухе $Mg(OH)_2$ притягивает CO_2, а при накаливании распадается на MgO и воду.

„Хлористый магний $MgCl_2$" получается растворением окиси Mg или углекислой соли магния в соляной кислоте. Она весьма легко растворяется в воде, из раствора выделяется в виде легко расплывающихся кристаллов $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, изоморфных с $CaCl_2$. При нагревании кристаллы эти теряют, как и кристаллы хлористого кальция теряют свою воду, но реакция между $MgCl_2$ и остающейся водою после конца нагревания идет гораздо энергичнее, чем для $CaCl_2$:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl,$$

почему получить сухой безводный $MgCl_2$ таким путем невозможно. Для получения безводного $MgCl_2$

пользуются особым стремлением его к образованию двойных солей с аммиачными солями. Поэтому, если к раствору $MgCl_2$ прибавить нашатыря, то при выпаривании образуется двойная соль $MgCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$, которая при нагревании теряет сперва всю воду, а затем нашатырь, причем и получается уже безводный хлористый магний.

„Сернокислая соль $MgSO_4$" -, называемая также „горького", „английского" или „эгонского" солью, находится в природе, в морской воде, воде некоторых минеральных источников, и в виде минерала „кизерита", состава $MgSO_4 . H_2O$ образует залежи в Страссфурте. Она очень хорошо растворяется в воде и из раствора кристаллизуется в виде ромбических призм с 7 частицами H_2O, из которых 7-ую отдалить весьма трудно. Сернокислый магний является типичным соединением для целого ряда сернокислых солей тяжелых металлов, так, ближайшие аналоги магния: Zn, Fe и др. образуют такие-же соединения, кристаллизующиеся в одних и тех-же формах, также с 7^ю частицами кристаллизационной воды, из которых 7^ая связана с солью более прочно, чем другия шесть: $ZnSO_4 . 7H_2O$, $FeSO_4 . 7H_2O$ и др.

Кроме того все эти аналоги магния дают такие-же по кристаллической форме и по составу двойныя соли с металлами щелочной группы: $MgSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$, $ZnSO_4 K_2SO . 6H_2O$ и др.

Сернокислый магний употребляется в медицине,

как сильное слабительное и входит в состав обыкновенных слабительных вод, например, воды Гунядя-Янош.

„Углемагниевая соль $MgCO_3$" встречается в природе в виде минерала „магнезита" и может быть получена осаждением раствора какой-либо соли магния углекислыми щелочами; но при этом получается в осадок не средняя углемагниевая соль, а основная соль, отвечающая составу $4MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 4H_2O$. Внешний он представляет белый объемистый порошок, употребляющийся в медицине под названием „белой магнезии" (Magnesia alba). Чистую углекислый магний можно получить, растворяя природный магнезит в воде, содержащей CO_2 (в чистой воде $MgCO_3$ нерастворим, но в воде содержащей CO_2 растворяется еще лучше, чем $CaCO_3$) и нагревая затем раствор; тогда CO_2 улетучивается, $MgCO_3$ же выделяется в виде кристаллов.

Окончив описание металлов II гр. группы и их соединений, перейдем к описанию других металлов, располагая их, как мы уже говорили раньше, по степени убывания их химической энергии.

Алюминий. Al=27.

Алюминий весьма распространен в природе и большей частью встречается в виде силикатов, из которых самый распространенный есть

„глина"; кромѣ того онъ встрѣчается въ видѣ довольно чистой безводной окиси, являющейся въ видѣ кристалловъ, обыкновенно окрашенныхъ посторонними примѣсями и составляющихъ драгоцѣнные камни: „рубинъ" краснаго цвѣта, „сапфиръ" - синяго, „топазъ" - желтаго. Прозрачные и безцвѣтные кристаллы безводной окиси алюминія называются „корундомъ", а нечистые, содержащіе окись желѣза, - „наждакомъ"; послѣдній употребляется для полированія стекла и металловъ. Кромѣ того въ видѣ окиси-же алюминій входитъ въ составъ очень многихъ минераловъ, напримѣръ, полеваго шпата, слюды и т. д.

Металлическій алюминій получается въ настоящее время заводскимъ путемъ по способу Девилля, совершенно подобному способу полученія магнія, а именно, накаливаніемъ хлористаго алюминія съ металлическимъ натріемъ, причемъ приблизительно по тѣмъ-же соображеніямъ, какъ и для хлористаго магнія, берутъ вмѣсто хлористаго алюминія менѣе гигроскопичную и менѣе летучую двойную соль: $AlCl_3 . NaCl$, которую и накаливаютъ съ натріемъ:

$$AlCl_3 . NaCl + 3Na = 4NaCl + Al.$$

Примѣненіе сильныхъ электрическихъ токовъ значительно удешевило въ послѣднее время полученіе металлическаго алюминія, такъ какъ оказалось возможнымъ получать его электролитическимъ путемъ прямо изъ его окиси, которая при дан-

ствии сильного гальванического тока плавится и разлагается.

Алюминий представляет собою металл серебристо-белого цвета уд. в. 2,58, весьма ковкий и тягучий, так что легко может быть вытягиваем в тонкую проволоку и листы. При обыкновенной температуре на воздухе он весьма мало изменяется, азотная кислота на него не действует, серная растворяет его лишь при кипячении, соляная-же растворяет легко с выделением водорода. Весьма энергично действуют на него щелочи, причем выделяется водород и образуются особые соединения, так называемые „алюминаты":

$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H.$$

Механические свойства алюминия: ковкость, большое сопротивление разрыву представляются весьма ценными, почему он и употребляется для различного рода поделок. Особую ценность имеет также так называемая „алюминиевая бронза", представляющая собою сплав меди с 5-12% алюминия. Сплав этот представляется с одной стороны настолько пластичным, что годится на изготовление часовых пружин, с другой стороны он отличается твердостью и способностью легко отливаться в формы; в виду-же его легкости для некоторых целей он является прямо незаменимым, например, для изготовления корпусов часов.

С кислородом алюминий образует только одно соединение Al_2O_3 — окись алюминия.

„Окись алюминія Al_2O_3" или „глиноземъ" получается при нагрѣваніи гидрата окиси алюминія $Al_2(OH)_6$ въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка. Если нагрѣваніе было не особенно велико, то полученная при этомъ окись алюминія легко растворяется въ кислотахъ; при накаливаніи растворимость ея уменьшается, а сильно прокаленная Al_2O_3 уже въ кислотахъ совершенно нерастворима и для полученія раствора ее предварительно сплавляютъ съ ѣдкою щелочью или съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ.

Гидратъ окиси алюминія $Al_2(HO)_6$" находится въ природѣ въ видѣ различныхъ минераловъ, напримѣръ, „боксита", представляющаго собою гидратъ, но не нормальный, а нѣсколько обезвоженный, а именно: $Al_2O(OH)_4$. Получается гидратъ окиси алюминія при осажденіи растворимыхъ солей окиси алюминія щелочами въ видѣ бѣлаго, объемистаго студенистаго осадка и имѣетъ большое употребленіе въ красильномъ дѣлѣ на основаніи своей способности, стоящей вѣроятно въ связи съ его физическимъ строеніемъ, соединяться съ различными красящими веществами и давать съ ними окрашенныя, нерастворимыя въ водѣ соединенія, называемыя „лаками"

Канва, предназначенную для окраски, предварительно пропитываютъ, т.е. при посредствѣ алюминіевыхъ солей даютъ на ней осадокъ гидрата окиси алюминія. Чаще всего для этого канву пропитываютъ растворомъ уксусно-алюминіевой соли и затѣмъ протаскиваютъ подъ горячими валами;

иногда при высушивании этилат уксусная кислота выделяется, а гидрат окиси алюминия пристает к стенкам. Если заполнить стеклянную пробирку погрузить в раствор красящего вещества, то это последнее, образуя с гидратом окиси алюминия лак, прикрепляется к стенкам настолько прочно, что более водою не отмывается.

По своему химическому характеру и гидрат окиси алюминия представляет слабое основание; но вместе с тем он проявляет и слабые кислотные свойства. Основной характер его настолько слаб, что стеклянная кислоты, как угольная, сернистая с ним солей не образуют. Кислотный же характер его проявляется в способности растворяться в щелочах, образуя с ними растворимые солеобразные соединения, также называемые „алюминаты", например, $Al(ONa)_3$; но и кислотный характер его настолько слаб, что алюминаты разлагаются легко даже стеклянными слабыми кислотами, как угольной, при пропускании этой последней через их водные растворы. „Хлористый алюминий Al_2Cl_6" употребляется очень много в органической химии и чистый готовится обыкновенно способом подобным способу получения хлористого кремния, т.е. накаливанием смеси окиси алюминия и угля в струе хлора. Al_2O_3 собственно не восстановляется углем, но при совместном действии C и Cl, вследствие сродства углерода как кислороду и хлора к алюминию, происходит образование хлористого алюминия:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO.$$

Готовятъ-ся хлористый алюминій водянымъ путемъ, т.е. растворяя гидрата окиси алюминія въ соляной кислотѣ, не представляется удобнымъ, въ силу того, что для хлористаго алюминія обратная реакція съ водой:

$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl$$

идетъ уже весьма энергично.

Хлористый алюминій представляетъ собою кристаллическое вещество, весьма легко растворимое въ водѣ и расплывающееся на воздухѣ. Въ сухомъ видѣ онъ довольно легокъ и возгоняется бѣлыми прозрачными кристаллами; изъ водного раствора выкристаллизовывается съ 6 ч. H_2O. Наблюденія надъ плотностью его паровъ заставляютъ принять его формулу: не $AlCl_3$, а Al_2Cl_6, т.е. соотвѣтствующую удвоенной частицѣ; наблюденія-же надъ теплоемкостью алюминія показываютъ его атомный вѣсъ = 27, а не 54; что-соотвѣтствовало-бы формулѣ Al_2Cl_6, такъ что очевидно, что для хлористаго алюминія, равно какъ и для другихъ соединеній алюминія мы имѣемъ дѣло съ сильной полимеризаціей.

„Сѣрноалюминіевая соль $Al_2(SO_4)_3$" готовится или изъ боксита или-же прямо изъ глины, т.е. силикаты окиси алюминія дѣйствіемъ на нее сѣрной кислоты. Хотя силикаты вообще не разлагаются сѣрной кислотой, но силикаты окиси алюминія представляютъ въ этомъ отношеніи исключеніе и поэтому при дѣйствіи сѣрной кис-

ловы на глину, взятую въ видѣ весьма мелкаго порошка, сѣрнокислый алюминій $Al_2(SO_4)_3$ остается въ растворѣ, кремневая-же кислота получается въ осадкѣ. Послѣ выщелачиванія водою получается растворъ сѣрнокислаго алюминія - въ водѣ, изъ котораго онъ и кристаллизуется съ $18H_2O$ въ тонкихъ перламутровыхъ листочкахъ, хорошо растворимыхъ въ водѣ.

Сѣрнокислый алюминій самъ по себѣ мало употребляется въ техникѣ; гораздо большее употребленіе имѣютъ двойныя соли его съ сѣрнокислыми щелочными металлами, называемыя „квасцами", изъ которыхъ самыя употребительныя это - „алюминіево-каліевые" или „обыкновенные квасцы"

$$Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O,$$

получающіеся при смѣшеніи крѣпкихъ теплыхъ растворовъ $Al_2(SO_4)_3$ и K_2SO_4 и кристаллизующіеся большими безцвѣтными октаэдрами. Эти каліевые квасцы служатъ типомъ для цѣлаго ряда другихъ квасцовъ: такъ калій въ обыкновенныхъ квасцахъ можетъ быть замѣщенъ натріемъ, алюминіемъ, алюминій - желѣзомъ, хромомъ, марганцемъ, сѣра - селеномъ, теллуромъ и во всѣхъ этихъ случаяхъ получаются тѣла изоморфныя, всѣ кристаллизующіяся большими правильными октаэдрами или кубами, всѣ способные давать изоморфныя смѣси; такъ, натріевые, хромовые квасцы имѣютъ составъ: $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$ - и также кристаллизуются въ октаэдрахъ темнофіолетоваго цвѣта.

Квасцы употребляются въ краснильномъ дѣлѣ, а также и для другихъ самыхъ разнообразныхъ цѣлей. „Кремнекислый глиноземъ" весьма распространенъ въ природѣ и входитъ въ составъ многихъ минераловъ, напримѣръ „полевого шпата", „слюды" и др. Довольно чистый водный силикатъ глинозема представляетъ собою глина, обыкновенно окрашенная различными окислами, преимущественно окисью желѣза, въ различныхъ цвѣта, обыкновенно въ желтый. Совершенно чистый кремнекислый глиноземъ представляетъ собою такъ называемая „фарфоровая глина" или „каолинъ", совершенно бѣлаго цвѣта. Въ практикѣ глина употребляется весьма много, преимущественно для изготовленія посуды. Если смѣшать глину съ водой, то получается тѣстообразная пластическая масса, которую весьма удобно формовать, и по прокаливаніи которой получается твердая, очень пористая масса, въ водѣ уже своей формы не измѣняющаяся. Такое затвердѣваніе глины при ея обжиганіи не зависитъ отъ того, что кремнекислый глиноземъ плавится, такъ какъ онъ плавится только въ жару, развиваемомъ электрическими печами, а зависитъ вѣроятно отъ особаго свойства частичекъ глины оставаться сцѣпленными послѣ прокаливанія; отчего зависитъ это свойство до сихъ поръ еще не выяснено, но оно-то и утилизируется въ практикѣ для изготовленія различныхъ глиняныхъ и фарфоровыхъ издѣлій, причемъ такъ какъ эти послѣднія получаются пористыми, то ихъ глазуютъ непроницаемыми,

покрывая тамъ называемой лазурью, т.е. слоемъ мелкокристаллическаго силикатна.

Алюминій не даетъ соединеній, соотвѣтствующихъ угольной кислотѣ; впрочемъ, углекислый алюминій повидимому существуетъ, но лишь при низкихъ температурахъ: свыше 30° онъ уже разлагается, выдѣляя угольный ангидридъ. Точно такъ же не образуется монсульфида и сѣрнистаго алюминія, хотя они и существуютъ въ видѣ чернаго вещества, получающагося сплавленіемъ алюминія съ сѣрой, и неимѣющаго опредѣленнаго состава.

Изъ другихъ соединеній алюминія необходимо упомянуть еще объ „ультрамаринѣ", представляющемъ собою хорошую синюю краску, получающуюся черезъ измельченіемъ рѣдкаго минерала „лазоревого камня или „лягушекъ-лазури".

Въ настоящее время ультрамаринъ получается уже заводскимъ путемъ накаливаніемъ въ закрытыхъ тиглѣхъ безъ доступа воздуха хорошо измельченныхъ: каолина, соды или глауберовой соли, угля и сѣры. При этомъ получается масса грязно-зеленаго цвѣта, которую послѣ выщелачиванія ея водою высушиваютъ, мелко истираютъ, смѣшиваютъ съ новыми количествами сѣры и подвергаютъ вновь накаливанію, но уже при доступѣ воздуха (въ плавильныхъ печахъ), и при температурѣ не особенно высокой до тѣхъ поръ, пока не получится масса, окрашенная въ синій цвѣтъ. Почему масса

эта является окрашенной въ синій цвѣтъ – до сихъ поръ еще невыяснено, но то обстоятельство, что это окрашиваніе исчезаетъ отъ дѣйствія кислотъ, причемъ выдѣляется сѣроводородъ, заставляетъ предполагать, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ сѣрнистыми соединеніями, чего-неизвѣстно, но по всей вѣроятности цинкомъ.

Хромъ. Cr=52,15

Хромъ встрѣчается въ природѣ преимущественно въ видѣ „хромистаго желѣзняка", по составу своему совершенно уподобляющагося магнитному желѣзняку $FeO.Fe_2O_3$; онъ представляетъ собою соединеніе окиси хрома съ закисью желѣза $Cr_2O_3.FeO$ и обильный источникъ его мѣсторожденія представляетъ собою Уралъ. Хромистый желѣзнякъ и перерабатывается на полученіе другихъ соединеній хрома, причемъ тѣмъ какъ онъ представляетъ собою соединеніе весьма прочное по отношенію къ химическимъ реактивамъ: ни кислотами, ни щелочами нельзя перевести его въ растворимое, то для этого обыкновенно пользуются особымъ пріемомъ. Пріемъ этотъ основанъ на слѣдующемъ свойствѣ хрома: если какое-либо его соединеніе нагрѣвать въ присутствіи щелочи при доступѣ воздуха, то онъ легко окисляется до высшаго своего соединенія-хромовой кислоты, которая и вступаетъ въ соединеніе съ имѣющеюся щелочью. Операцію эту ведутъ слѣдующимъ образомъ: Хромовой желѣзнякъ измельчаютъ, смѣшиваютъ его съ гидра-

толчъ окиси кальція, а затѣмъ смѣсь подвергаютъ сильному накаливанію въ пламенныхъ печахъ при доступѣ воздуха. При этихъ условіяхъ, и благодаря присутствію $Ca(HO)_2$ двѣ составныя части хромистаго желѣзняка окисляются, причемъ желѣзо – образуетъ окись, а хромъ – высшее свое соединеніе, имѣющее кислотный характеръ, ангидридъ хромовой кислоты $Cr O_3$, который съ имѣющеюся известью и даетъ известковую соль хромовой кислоты. При этомъ такъ какъ хромистый желѣзнякъ – вещество темнобураго цвѣта, а соли хромовой кислоты являются окрашенными въ желтый цвѣтъ, то процессъ считаютъ оконченнымъ и нагрѣваніе прекращаютъ, лишь только масса пожелтѣетъ. Затѣмъ массу вынимаютъ изъ печи, разминаютъ съ водой, въ которой известковая соль хромовой кислоты растворяется, а затѣмъ этотъ растворъ обрабатываютъ поташемъ:

$$Ca Cr O_4 + K_2 CO_3 = K_2 Cr O_4 + Ca CO_3,$$

получая при этомъ $Ca CO_3$ въ осадкѣ и въ растворѣ хромовокаліевую соль, которая и служитъ исходнымъ матеріаломъ для приготовленія всѣхъ другихъ соединеній хрома.

Металлическій хромъ получается возстановленіемъ окиси хрома углемъ, но въ силу тугоплавкости хрома, для этого требуется весьма высокая температура, которую даютъ лишь горны съ искусственнымъ вдуваніемъ воздуха. Онъ представляетъ собою металлъ бѣлаго цвѣта уд. в. 6,8 весьма тугоплавкій и до такой степени хрупкій, что царапаетъ стекло; крѣпость эту онъ

придаетъ и своимъ сплавамъ съ другими металлами; напримѣръ, сплавъ его съ Fe, такъ называемая „хромистая сталь" является чрезвычайно крѣпкимъ. При накаливаніи на воздухѣ хромъ медленно окисляется, въ струѣ кислорода горитъ яркимъ свѣтомъ, къ кислотамъ относится подобно алюминію и крѣпкая азотная кислота на него не дѣйствуетъ, въ соляной-же и сѣрной при нагрѣваніи онъ легко растворяется, выдѣляя водородъ.

Съ кислородомъ хромъ образуетъ слѣдующія степени окисленія: CrO - „закись хрома", Cr_2O_3 - „окись хрома", CrO_3 - „ангидридъ хромовой кислоты" и Cr_2O_7 - „ангидридъ надхромовой кислоты".

„Закись хрома CrO" получается возстановленіемъ водородомъ окиси хрома. Соединенія, соотвѣтствующія ей, напримѣръ, хлористый хромъ $CrCl_2$, весьма непостоянны, легко переходятъ въ соединенія окиси и образуются при возстановленіи водородомъ солей окиси хрома.

Окисныя соединенія хрома.

„Окись хрома" Cr_2O_3 получается въ видѣ аморфнаго темнозеленаго порошка при накаливаніи гидрата окиси хрома:

$$Cr_2(HO)_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Весьма замѣчательнымъ для нея свойствомъ является то, что, будучи получена слабымъ нагрѣваніемъ гидрата, она является въ видѣ зеленаго порошка, легко растворимаго въ кислотахъ; но чѣмъ нагрѣваніе силь-

ные, тогда темные цвета получаются этого порошка и тогда трудно они растворяются в кислотах.

„Гидрат окиси хрома $Cr_2(OH)_6$" получается осаждением растворов солей окиси хрома щелочами в виде объемистого осадка грязно-серого цвета. Осадок этого растворяется в щелочах, но менее обильно, чем гидрат окиси алюминия, причем получается жидкость, окрашенная в изумрудно-зеленый цвет. (Вообще все соединения хрома являются окрашенными — соли окиси — в зеленый, хромовый цвета; соли хромовой кислоты — в желтый или красный цвета. Это разнообразие цветов и обусловливает собою название: „хрома" (краска)). Гидрат окиси хрома, состава $Cr_2O(OH)_4 = Cr_2O_3 . 2H_2O$, окрашенный в весьма яркий зеленый цвет, получается искусственно и употребляется, под названием „хромовой зелени", как масляная краска, которая весьма ценится за свое постоянство. Для получения из какую-либо соль хромовой кислоты смешивают с борной кислотой и подвергают прокаливанию причем и выделяется освободившийся хромовый ангидрид, но не безводный, а в виде гидрата $Cr_2O(OH)_4$; массу затем выщелачивают водою, которая растворяет образовавшуюся борнокислую соль, оставляя гидрат $Cr_2O(OH)_4$ в виде зеленого порошка. По своему химическому характеру окись хрома представляет весьма слабое основание, не дающее солей с слабыми кислотами. Вместе с тем она об-

ладаетъ и слабымъ кислотнымъ характеромъ, такъ какъ съ металлами способна давать соли, къ которымъ между прочимъ принадлежитъ и хромистый железнякъ: $Cr_2O_3 . FeO$.

„Хлористый хромъ" Cr_2Cl_6 въ безводномъ состояніи получается, подобно хлористому алюминію, при накаливаніи смѣси окиси хрома и угля въ струѣ хлора, причемъ Cr_2Cl_6, возгоняясь, образуетъ пластинки „ріолетоваго" цвѣта, въ водѣ нерастворимыя. Но при раствореніи окиси хрома въ соляной кислотѣ, получается растворъ хлорнаго хрома краснаго „изумрудно-зеленаго цвѣта", изъ котораго онъ кристаллизуется въ видѣ „зеленыхъ", расплывающихся на воздухѣ кристалловъ.

„Сѣрнохромовая соль" $Cr_2(SO_4)_3$ (сѣрнокислая окись хрома) получается при раствореніи окиси хрома въ крѣпкой сѣрной кислотѣ; съ сѣрнокислыми щелочами она образуетъ двойныя соли, кристаллизующіяся съ 24 ч. воды – „хромовые квасцы".

Соли окиси хрома замѣчательны еще способностью легко измѣнять свой цвѣтъ. Такъ, растворъ сѣрнокислой окиси хрома зеленаго цвѣта при продолжительномъ стояніи принимаетъ грязе ріолетовый оттѣнокъ и выдѣляетъ кристаллы ріолетоваго цвѣта. Если растворить такіе ріолетовые кристаллы въ водѣ, то получается растворъ ріолетоваго цвѣта; но если этотъ растворъ нагрѣть, то ріолетовый цвѣтъ переходитъ въ зеленый. При продолжительномъ стояніи зеленый

цвѣтъ вновь переходитъ въ оранжевый и т.д. Такое послѣдовательное измѣненіе цвѣтовъ, наблюдаемое и для другихъ солей окиси хрома, стоитъ въ тѣсномъ связи съ углубленіемъ частицы, а также и съ различнымъ содержаніемъ воды.

Соли окиси хрома не имѣютъ въ техникѣ особеннаго значенія; наиболѣе важными въ этомъ отношеніи являются соли хромовой кислоты и сама хромовая кислота.

Соединенія хромовой кислоты.

Хромовая кислота H_2CrO_4 въ свободномъ состояніи неизвѣстна, такъ какъ при выдѣленіи изъ она, подобно кислотамъ угольной и сѣрнистой, тотчасъ - же распадается на ангидридъ и воду:

$$H_2CrO_4 = CrO_3 + H_2O.$$

Но хромовая кислота, въ отличіе отъ кислотъ сѣрнистой и угольной, не только не существуетъ сама, но неизвѣстно и ея кислыхъ солей. Такъ, прибавляя къ хромовокаліевой соли недостаточное количество сѣрной кислоты, мы должны были-бы ожидать образованія кислой соли $KHCrO_4$:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2KHCrO_4,$$

но она не образуется, а вмѣсто ея получается такъ называемый „бихроматъ" — соль пирохромовой кислоты, соотвѣтствующей по составу кислотѣ пиросѣрной $H_2S_2O_7$.

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O,$$

Этимъ и пользуются между прочимъ на практикѣ при перекристаллизаціи хромистаго желѣзняка. для очистки получающихся солей хромовой кислоты. Дѣло въ томъ, что соли хромовой кислоты показываютъ полный изоморфизмъ съ солями сѣрной кислоты, почему отдѣлить, напримѣръ, сѣрнокаліевую соль K_2SO_4 отъ хромовокаліевой соли K_2CrO_4 весьма трудно. Поэтому на практикѣ и переводятъ K_2CrO_4 въ $K_2Cr_2O_7$, которая неизоморфна съ K_2SO_4 и которую поэтому отдѣлить отъ послѣдней весьма легко. Бихроматъ-же перевести въ соль хромовой кислоты весьма легко, прибавляя къ раствору его ѣдкаго кали.

„Хромовый ангидридъ" CrO_3 получается при остываніи слабаго теплаго насыщеннаго раствора бихромата съ крѣпкой сѣрной кислотой въ видѣ красныхъ кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Для высушиванія этихъ кристалловъ не могутъ быть применены обычные способы, такъ какъ хромовый ангидридъ есть весьма сильный окислитель, разрушающій органическія вещества, напримѣръ, бумагу. Поэтому для высушиванія кристалловъ хромового ангидрида полученную массу: (кристаллы хромового ангидрида, кислую сѣрнокаліевую соль и избытокъ сѣрной кислоты), разстилаютъ на лещадкахъ, т.е. на пористыхъ кирпичахъ и покрываютъ колпаками, причемъ лещадка впитываетъ жидкія составныя части этой массы и хромовый ангидридъ получается въ сухомъ видѣ.

Какъ мы уже сказали, онъ представляетъ собою весьма сильный окислитель, такъ что если на кристаллическое наждачное сукно, то окисление этого послѣдняго идетъ настолько энергично, что онъ загорается. На этомъ основаніи хромовый ангидридъ и употребляется въ практикѣ; напримѣръ, въ органической химіи - смѣсь двухромовокаліевой соли съ сѣрной кислотой представляетъ собою самый обычный окислитель.

„Хромовокаліевая соль K_2CrO_4" („желтая хромовая соль" или „хромкаль") получается при переработкѣ хромистаго желѣзняка, а также при дѣйствіи поташа или содѣ на растворъ двухромовокаліевой соли $K_2Cr_2O_7$. и образуетъ ромбическіе кристаллы желтаго цвѣта, изоморфные съ сѣрнокаліевой солью.

„Двухромовокаліевая соль $K_2Cr_2O_7$ („краснохромовая соль", „хромпикъ", „бихроматъ") образуетъ большіе призматическіе кристаллы краснаго цвѣта. При нагрѣваніи она плавится и затѣмъ разлагается на среднюю соль, окись хрома и кислородъ:

$$2K_2Cr_2O_7 = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3O.$$

Соли хромовой кислоты имѣютъ весьма разнообразныя примѣненія, между прочимъ они употребляются для приготовленія краскосъ. Такъ, хромово-свинцовая соль $PbCrO_4$, получающаяся въ видѣ осадка красивого желтаго цвѣта нерастворимаго въ водѣ, составляетъ весьма употребительную краску - „желтый

кромъ", которая весьма цѣнится за свою большую кислородную способность.

„Надхромовый ангидридъ Cr_2O_7", соотвѣтствующій надхромовой кислотѣ, образуется при дѣйствіи перекиси водорода на растворъ хромовой кислоты и обусловливаетъ собою, вѣроятно, тотъ синій цвѣтъ, въ который окрашивается при этомъ жидкость.

Надхромовый ангидридъ замѣчателенъ тѣмъ, что легко растворяется въ эфирѣ и въ растворѣ эфира является уже гораздо болѣе постояннымъ, такъ что приливая къ смѣси эфира съ хромовой кислотой перекиси водорода легко перевести весь надхромовый ангидридъ въ эфирный растворъ. Онъ весьма непостоянен, и легко разлагается съ образованіемъ хромового ангидрида и выдѣленіемъ кислорода, причемъ исчезаетъ и синій цвѣтъ раствора.

Тяжелые или рудные металлы.

До сихъ поръ мы разсматривали такъ называемые „легкіе" металлы, уд. вѣса которыхъ (исключая хрома) менѣе 6, и которые въ практикѣ употребляются преимущественно въ видѣ ихъ соединеній. Переходя далѣе къ изученію металловъ „тяжелыхъ" или „рудныхъ", имѣющихъ удѣльные вѣса больше 6, и въ практикѣ употребляющихся преимущественно въ ме-

металлическомъ видѣ, мы начнемъ разсмотрѣніе этихъ металловъ съ металла, если-ли не самаго важнаго въ практическомъ отношеніи - съ желѣза - Fe (56).

Къ желѣзу весьма близко примыкаютъ нѣкоторые другіе металлы: „марганецъ" (Mn - 55,8), „кобальтъ" (Co = 58,6) и „никкель" (Ni = 58,6), весьма близкіе къ нему какъ по своему атомному вѣсу, такъ и по своимъ химическимъ свойствамъ. Такъ всѣ эти металлы даютъ двѣ степени окисленія, „закисное MO" и „окисное M_2O_3", причемъ каждая изъ этихъ степеней окисленія способна давать съ кислотами соотвѣтствующія соли. Напримѣръ:

$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O. \quad \text{и}$$
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Такія закисныя и окисныя соединенія извѣстны для всѣхъ этихъ металловъ и разница лишь въ ихъ стойкости; для желѣза, напримѣръ, наиболѣе постоянными и самыми обыкновенными являются соединенія, соотвѣтствующія окиси желѣза, и какъ сама закись желѣза, переходитъ въ окись, такъ и соотвѣтствующія ей соединенія легко переходятъ въ соединенія, соотвѣтствующія окиси желѣза; наоборотъ, для остальныхъ этихъ металловъ наиболѣе стойкими являются закисныя соединенія, и напримѣръ, окисныя соединенія кобальта весьма непостоянны, а никкель даже не образуетъ совсѣмъ окисныхъ солей.

Сходство между этими металлами проявляется такъже въ полномъ изоморфизмѣ, который пока-

являются как соли, как между собою, так и с металлами магниевой группы, и также в весьма характерной для этих металлов свойств их магнитности.

Железо Fe=56.

Железо, самый важный металл в практическом отношении, является весьма распространенным в природе главным образом в виде своих соединений. Весьма распространенными рудами железа являются: „железный колчедан", представляющий собою двусернистое железо FeS_2, и так называемая „болотная руда", состоящая из гидрата окиси железа, и отлагавшаяся, очевидно, из воды, содержавшей в растворе углекислую соль, которая, присоединяя к себе кислород и переходила в гидрат окиси железа. Но эти две руды, имеют из то преимущество, что они являются весьма доступными, хотя залегают недалеко под почвой, вместе с тем и негодны для выделки из них железа, так как колчедан содержит серу, а болотная руда серу и фосфор, частью переданные ей разлагавшимися органическими веществами. Примесь-же серы и фосфора даже в самом незначительном количестве к железу весьма сильно понижает самое важное качество этого последнего - его вязкость и сопротивление разрыву. И хотя технические приемы и позволяют отнять у железа эти примеси в весьма

значительномъ количествѣ при помощи усовершенствованныхъ, обладающихъ основными свойствами (изъ доломита) и удается такимъ образомъ содержаніе серы и фосфора до тѣхъ предѣловъ, но только не менѣе удается получается несравненно качественнѣе. Поэтому матеріаломъ для выплавки желѣза служатъ исключительно кислородныя руды желѣза: „магнитный желѣзнякъ Fe_3O_4", представляющій собою закись-окись желѣза ($Fe_3O_4 = FeO.Fe_2O_3$) и находящійся большими массами въ Швеціи, Норвегіи на Уралѣ (гора „Большая Благодать"), и „сидеритъ", представляющій собою углекислую закись желѣза $FeCO_3$. Выдѣлка желѣза изъ этихъ рудъ представляетъ весьма обширную и интересную отрасль металлургіи; мы-же коснемся здѣсь лишь химической стороны этой операціи.

Обыкновенный способъ полученія металловъ изъ рудъ состоитъ въ возстановленіи окисла металла углемъ при накаливаніи, причемъ, если руда не представляетъ готоваго окисла, то ее переводятъ въ окисель обжиганіемъ. Но дѣло желѣза является въ этомъ отношеніи нѣкоторое усложненіе, состоящее въ томъ, что желѣзо обладаетъ большимъ сродствомъ къ углероду: оно и растворяетъ его и соединяется съ нимъ, и потому при выплавкѣ получается не чистое желѣзо, а желѣзо углеродистое - „чугунъ", изъ котораго для полученія желѣза необходимо, слѣдовательно, отнять еще углеродъ. Но это обстоятельство усложняющее довольно операцію выплавки желѣза

изъ рудъ, представляетъ на практикѣ въ сущности громадныя удобства, а именно: чистое железо, не содержащее углерода, какъ весьма тугоплавкое, въ жару, развиваемомъ въ печахъ при горѣніи угля, не плавится; чугунъ-же при этой температурѣ плавится весьма легко, и такимъ образомъ, если-бы не образовался чугунъ, то неплавкое железо получалось-бы въ мелкораздробленномъ состояніи въ смѣси съ рудой и другими механическими примѣсями, отдѣлить отъ которыхъ его было-бы весьма трудно. Въ практикѣ существуетъ три главныхъ вида железа: „чугунъ", „сталь" и „железо", отличающіеся между собою лишь по различному содержанію въ нихъ углерода. Чугунъ содержитъ наибольшее количество углерода (отъ 2,3 – 5%); „сталь" – отъ 1% до 2% и наконецъ железо – наименьшее количество его — (отъ 0,2 – 0,6%). Способы, которые употребляются въ металлургіи для отнятія углерода отъ чугуна и для переработки этого послѣдняго, слѣдовательно, на сталь и железо, весьма разнообразны, но химически всѣ они сводятся къ одному. Изъ этихъ различныхъ способовъ мы упомянемъ о двухъ самыхъ распространенныхъ: 1) „бессемерованіи", примѣняемомъ главнымъ образомъ для превращенія чугуна въ сталь и 2) „пудлингованіи" – для переработки чугуна въ ковкое железо.

При бессемировании въ расплавленный чугунъ, помѣщенный въ большихъ реторгахъ, могущихъ вращаться на оси, вдуваютъ подъ сильнымъ давленіемъ воз-

духъ; это обусловливаетъ собою окисленіе, какъ углерода, такъ и железа, причемъ развивается столько тепла, что требуемая высокая температура поддерживается безъ прибавленія топлива. Но въ виду того, что вдуваемый сильной струей воздухъ производитъ перемѣшиваніе всей жидкой расплавленной массы чугуна, то при этомъ перемѣшиваніи образующаяся окись железа, встрѣчаясь съ чугуномъ, сообщаетъ свой кислородъ содержащейся въ этомъ послѣднемъ углеродъ въ окись углерода, и такимъ образомъ обусловливаетъ приходъ къ чугуну нѣкотораго количества уже чистаго железа; при этой-же продолжительности процесса и весь чугунъ при этомъ можно перевести сперва въ сталь, а затѣмъ и въ железо, причемъ о концѣ процесса судятъ по цвѣту и свѣту пламени, вырывающагося изъ горла реторты при вдуваніи въ нее воздуха. По второму способу - „пудлингованія" чугунъ расплавляютъ въ пламенныхъ печахъ, т. е. при доступѣ воздуха до такой степени, чтобы получилась тѣстообразная масса. При этомъ кислородъ воздуха, проходя надъ расплавленнымъ чугуномъ, окисляетъ и железо и углеродъ; газообразные продукты окисленія углерода уходятъ, а чугунъ покрывается сверху слоемъ окиси железа. Черезъ нѣкоторое время эту тѣстообразную массу чугуна перевораживаютъ или помощью желѣзныхъ щитовъ или-же благодаря устройству вращающихся печей; при этомъ образовавшаяся сверху окись железа оказается уже

внутри массы расплавленного чугуна, и, следовательно, здесь должен начаться тот же процесс, о котором мы говорили в бессемеровании, т. е. реакция между окисью железа и углеродом чугуна, результатом чего и является некоторая примесь чистого железа. Во время этого перемешивания масса постепенно густеет, и по степени ея густоты и судят о конце операции.

Таким образом при обезуглероживании чугуна по обоим этим способам происходит не одно лишь окисление, а окисление и вместе с тем реакция окиси железа с углеродом чугуна, почему и является необходимым в обоих этих случаях перемешивание расплавленной массы.

Химически чистое железо получается накаливанием окиси железа в струе водорода в стеклянной трубке; при этом, если это возстановление окиси железа производить при температуре ниже красного каления, то железо получается в виде такого мелкого черного порошка, что загорается на воздухе („пирофорическое железо"); при более же сильном накаливании пирофорического железа не получается.

Железо представляет собою металл бледно-серого цвета, уд. в. 7,8, мягкий, тягучий и ковкий, плавящийся лишь в пламени гремучего газа. В сухом воздухе оно не изменяется, но во влажном легко ржавеет, покрываясь слоем водной окиси железа; при этом замечается, что чем лучше отполирова-

но цельзо, тѣмъ окисленіе его происходитъ медленные. Это послѣднее обстоятельство объясняется слѣдующимъ образомъ: рукавчина, т. е. гидратъ окиси цельзя по отношенію къ цельзу является сильно электроотрицательнымъ, и слѣдовательно, разъ образовалась гдѣ либо рукавчина, то тотчасъ-же составляется гальваническая пара, которая и ускоряетъ дальнѣйшее образованіе окиси цельза; при плохо-же отполированной поверхности существуетъ гораздо больше шансовъ для того, чтобы первоначально завелось небольшое количество рукавчины, чтобы установился, слѣдовательно, гальваническій токъ, и, слѣдовательно, чтобы окисленіе пошло энергичнѣе.

Въ соляной и сѣрной кислотахъ цельзо растворяется легко съ выдѣленіемъ водорода; въ слабой азотной кислотѣ оно также легко растворяется съ выдѣленіемъ окиси азота, но крѣпкая азотная кислота существуетъ совершенно своеобразно: въ ней цельзо не только не растворяется и не окисляется, но если его опустить въ крѣпкую азотную кислоту и затѣмъ промыть водою, то оно теряетъ способность растворяться и въ слабыхъ азотной и сѣрной кислотахъ, становится, какъ говорятъ, „пассивнымъ". Такое пассивное состояніе цельза объясняется тѣмъ, что отъ дѣйствія крѣпкой азотной кислоты съ поверхности цельза образуется особый окиселъ, нерастворимый въ кис-

ловках, и что это так, это доказывается тем, что если такое пассивное железо погружать с поверхности и затем опустить в слабую азотную кислоту, то оно начнет растворяться.

Известно, что если сталь сильно нагреть и затем быстро охладить, то получается так называемая „закаленная сталь", весьма хрупкая и твердая; нагретая при медленном охлаждении получается сталь мягкая, упругая - „отпущенная сталь." Тоже самое наблюдается и для чугуна - при быстром охлаждении получается „белый чугун", весьма твердый и хрупкий, при медленном охлаждении - „серый чугун", более мягкий.

Для того, чтобы объяснить себе это обстоятельство, напомним, что углерод находится в чугуне и стали или в виде графита, механически раздробленного в нем, или - все в виде химического соединения с железом. — и что при растворении железа в кислотах графит получается в нерастворимом осадке, тогда как химически-соединенный углерод выделяется в виде летучих углеводородов, чем и объясняется неприятный запах водорода, получаемого при растворении железа в кислотах. Оказывается, что относительные количества этих веществ, получающихся при растворении в кислотах чугуна или стали, будут различны, смотря потому, какой чугун или сталь мы возьмем. Так, при растворении закаленной стали, получается гораздо более ле

тучих углеводородов, чѣмъ при раствореніи стали отпущенной; и наоборотъ, въ первомъ случаѣ получается гораздо менѣе графита въ осадкѣ. Это обстоятельство и позволяетъ намъ объяснить пріобрѣтаемую сталью хрупкость послѣ закалки. Если разсматривать соединенія желѣза съ углеродомъ, какъ растворы углерода въ желѣзѣ, то разсматриваемое нами явленіе можно уподобить кристаллизаціи нѣсколькихъ веществъ, находящихся въ смѣси. Мы знаемъ, что при быстромъ охлажденіи смѣси различныхъ солей, получаются смѣшанные кристаллы и наоборотъ, при медленномъ охлажденіи, каждая изъ солей соединяется въ особые аггрегаты, въ которыхъ можно усмотрѣть даже отдѣльные самостоятельные центры. Тоже самое происходитъ и въ интересующемся у насъ растворѣ углерода въ желѣзѣ: при медленномъ охлажденіи углеродъ или правильнѣе углеродистое желѣзо успѣваетъ собраться въ центры, выкристаллизоваться самостоятельно, чѣмъ что вся масса обезъуглероживается до извѣстной степени, и слѣдовательно, послѣ охлажденія желѣзо явится со своими свойствами - мягкостью и тягучестью; наоборотъ, если охлажденіе совершается быстро, то кристаллизація происходитъ разомъ, получается смѣсь углеродистаго желѣза, которая и сообщаетъ желѣзу хрупкость и большую легкоплавкость.

Желѣзо, какъ мы уже говорили, образуетъ соедине-

ния, отличающаяся закисью FeO и окисью железа Fe_2O_3. Кроме того известны еще и соли железной кислоты, соответствующей высшему окислу железа FeO_3, но соли эти отличаются своею непостоянностью.

Соединения закиси железа.

Соли закиси железа получаются при растворении железа в кислотах или восстановлением солей окиси железа. В водном состоянии все они имеют бледно-зеленый цвет и легко переходят на воздухе в соли окиси железа.

„Закись железа FeO" получается при восстановлении окиси железа окисью углерода и представляет собою черный порошок, легко при нагревании переходящий в высшую степень окисления.

„Гидрат закиси железа $Fe(OH)_2$" получается в виде зеленовато-белого осадка при осаждении солей закиси железа едкими щелочами; на воздухе быстро окисляется, принимая сначала темно-зеленый, а наконец красно-бурый цвет гидрата окиси железа.

„Хлористое железо $FeCl_2$ получается при действии хлороводорода на накаленное железо, в виде белой массы, легко растворимой в воде и из раствора кристаллизующейся с $4H_2O$ в зеленых призмах, расплывающихся на воздухе.

„Железистая соль $FeSO_4$." Сернокислая закись

железа, железный купорос) получается, как побочный продукт при многих производствах, а также при растворении железных отбросов в серной кислоте и из железного колчедана FeS_2; этот последний при обжигании на воздухе переходит в односернистое железо FeS, при действии на которое серной кислотой и получается железный купорос; но односернистое железо и будучи оставлено прямо на воздухе поглощает в присутствии воды кислород воздуха и превращается в железный купорос

Железный купорос легко растворяется в воде и из раствора кристаллизуется в больших зеленых призмах одноклиномерной системы с 7 ч. H_2O. При нагревании до 100° он отдает 6 ч. воды, распадаясь при этом в белый порошок; последняя же частица воды удаляется лишь при 300°, когда начинается уже разложение самого железного купороса, на чем и основано получение нордгаузенской дымящейся серной кислоты. В этом отношении железный купорос является сходным с сернокислыми солями магниевой группы; сходство это проявляется и в способности образовывать двойные соли с сернокислыми солями щелочных металлов, например: двойную соль $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$, отличающуюся большою прочностью на воздухе в сравнении с железным купоросом, и другими солями ряда.

Железный купорос имеет обширное техническое применение; он употребляется в красильном деле,

как дезинфекционное средство, при приготовлении нордгаузенской серной кислоты и т. д.

„Односернистое железо FeS" получается при осаждении раствора солей закиси железа сернистыми щелочами, например, сернистым аммонием в виде черного осадка, который на воздухе во влажном состоянии легко окисляется, переходя в сернокислую закись железа. Получается также и при действии сернистых щелочей на растворы солей окиси железа, что объясняется восстановляющим действием сернистых щелочей на соли окиси железа.

„Углежелезистая соль $FeCO_3$" (углекислая закись железа) встречается в природе в виде „сидерита" или „шпатового железняка" и искусственно получается при осаждении растворов солей закиси железа содою в виде бурого объемистого порошка, весьма скоро окисляющегося в гидрат окиси железа; она несколько растворима в воде, содержащей углекислоту, чем и объясняется ея присутствие во многих минеральных водах.

Соединения окиси железа.

„Окись железа Fe_2O_3" встречается в природе в виде минералов: „железного блеска", „красного железняка" и др. Искусственно получается при прокаливании солей ея гидратов и как побочный продукт, при добывании нордгаузенской кислоты из железного купороса в виде темнокрасного порошка, употребляемого для полирования металлов и стек-

ла, а также, как краска („Мумія").

„Сильно прокаленная въ кислотахъ почти нерастворима и для перевода въ растворимую соль должна быть сплавлена съ кислой сѣрнокаліевой солью; обладаетъ весьма слабыми основными свойствами и съ такими слабыми кислотами, какъ угольная и сѣрнистая, солей не образуетъ.

„Гидратъ окиси желѣза $Fe_2(OH)_6$" получается въ видѣ объемистаго красно-бураго осадка при осажденіи щелочами солей окиси желѣза. При кипяченіи съ водою этотъ осадокъ теряетъ часть воды и переходитъ въ гидратъ состава $Fe_2O(OH)_4$, который растворяется въ кислотахъ гораздо труднѣе, чѣмъ свѣжеосажденный гидратъ.

„Магнитная окись Fe_3O_4" (закись-окись желѣза), промежуточная между закисью и окисью желѣза ($Fe_3O_4 = FeO.Fe_2O_3$), встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „магнитнаго желѣзняка". Искусственно получается при осажденіи щелочами смѣси закиси и окиси желѣза, а также при накаливаніи какого-либо изъ этихъ соединеній на воздухѣ, причемъ изъ закиси она образуется привлеченіемъ кислорода, изъ окиси его потерей.

„Хлорное желѣзо Fe_2Cl_6" получается при пропусканіи хлора черезъ растворъ хлористаго желѣза и представляетъ собою желтое кристаллическое вещество, легко растворимое въ водѣ и кристаллизующееся съ $6H_2O$. При нагрѣваніи кристаллы хлорнаго желѣза отдаютъ воду, отчасти разлагаясь при этомъ

на хлористый водород, окись железа и безводное хлорное железо, возгоняющееся уже при 100°. Замечательна способность хлорного железа растворять в весьма большом количестве гидрат окиси железа, что объясняется, очевидно, образованием основных солей, растворимых в воде.

„Сурно-железная соль $Fe_2(SO_4)_3$ (сернокислая окись железа) получается при растворении окиси железа в серной кислоте; не кристаллизуется, но с сернокислыми солями щелочных металлов образует „железные квасцы", например, $Fe_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$, хорошо кристаллизующиеся в октоэдрах правильной системы.

„Железная кислота" в свободном состоянии не получена; но соли ея извѣстны, и изъ нихъ железно-калиевая соль FeO_4K_2 получается при сплавлении солей окиси железа с селитрою, легко растворима в воде, кристаллизуется в видѣ темно-красных призм и изоморфна с калиевыми солями хромовой и серной кислоты; она весьма непрочна и в водном растворѣ весьма скоро разлагается с выдѣлением водной окиси железа и кислорода.

Синеродистыя соединения железа.

Синеродистыя соединения железа имѣют на практике весьма обширное употребление; изъ них самые главные: „Желѣзисто-синеродный калій K_4FeCy_6

или „желтая кровяная соль". образуется следующим образом: если взять какое-либо земное соединение железа, например, железный купорос, и к раствору его прилить раствор синеродистого калия, то при этом через двойной обмен получается синеродистое железо $Fe(CN)_2$, вещество нерастворимое в воде и потому получающееся в виде белого осадка. Но в избытке синеродистого калия этот осадок растворяется, причем образуется двойная растворимая соль синеродистого калия и синеродистого железа состава $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$, и представляющая собою „желтую кровяную соль". Эта двойная соль является весьма замечательной тем, что она не походит под тип обыкновенных двойных солей, а именно: обыкновенно в двойных солях каждая из составных солей сохраняет свои свойства, в желтой-же кровяной соли почти все свойства составных солей являются совершенно утраченными; так, синеродистый калий есть соль с сильно-щелочной реакцией, желтая кровяная соль представляет собою соль среднюю, синеродистый калий - ядовит, желтая кровяная соль совершенно неядовита; то-же самое можно сказать и относительно синеродистого железа, например, железо не осаждается ни сернистым аммонием, ни едкими щелочами. Таким образом в желтой кровяной соли мы имеем двойную соль, в которой составные соли соединены весьма прочно; почему обыкновенно и пишут формулу

ся слѣдующимъ образомъ: K_4FeCy_6.

Въ техникѣ желтая кровяная соль добывается прокаливаніемъ органическихъ азотистыхъ веществъ (обрѣзки кожи, рога, копыта) съ поташомъ и желѣзомъ, причемъ органическія вещества разрушаются, изъ углерода и азота образуютъ синеродную группу, которая съ каліемъ поташа даетъ синеродистый калій, а сѣра съ имѣющимся желѣзомъ образуетъ односѣрнистое желѣзо. Послѣ прокаливанія массу обливаютъ водою и оставляютъ стоять нѣкоторое время, причемъ происходящія реакціи и ведутъ къ образованію желтой кровяной соли:

$$FeS + 2KCN = K_2S + Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = Fe(CN)_2 . 4KCN,$$

которую затѣмъ очищаютъ кристаллизаціей, такъ какъ она кристаллизуется весьма хорошо въ большихъ желѣзныхъ призмахъ съ $3ч. H_2O$.

Прочность желтой кровяной соли по отношенію къ составляющимъ ее солямъ, выражается между прочимъ и въ отношеніи ея къ кислотамъ; такъ, KCN весьма легко разлагается кислотами; при дѣйствіи-же кислотъ на кровяную соль выдѣленія синильной кислоты не происходитъ, а получается водородное соединеніе H_4FeCy_6 - такъ называемая „желѣзисто-синеродистая" кислота, чрезъ замѣщеніе водорода которой металлами получается цѣлый рядъ солей.

Желтая кровяная соль замѣчательна по своимъ реакціямъ съ тяжелыми металлами: она веду-

плять съ ними въ двойной обмѣнъ, причемъ калій ея замѣщается соотвѣтствующимъ металломъ; получающіяся-же при этомъ осадки являются окрашенными въ различные характерные для каждаго металла цвѣта: для мѣди - въ красновурый, для цинка - въ бѣлый. Наиболѣе характерными являются ея реакціи съ солями окиси желѣза, причемъ при полномъ замѣщеніи ея калія окисью желѣза, получается осадокъ густого темносиняго цвѣта, нерастворимый въ водѣ и въ кислотахъ, но растворимый въ щавелевой кислотѣ (синія чернила), применяющійся, какъ краска, и называемый „берлинскою лазурью". Такимъ образомъ берлинская лазурь представляетъ собою желтую кровяную соль, въ которой К замѣщенъ окисью желѣза. При неполномъ замѣщеніи калія желтой кровяной соли получаются также синіе осадки, но въ видѣ растворимые - „растворимая берлинская лазурь".
Совершенно подобное желтой кровяной соли соединеніе извѣстно и для окиси желѣза. Если взять хлорное желѣзо и дѣйствовать на него синеродистымъ каліемъ, то получается осадокъ синероднаго желѣза, растворяющійся въ избыткѣ синероднаго калія съ образованіемъ двойной соли: $Fe_2 Cy_6 . 6KCy$; это - „желѣзисто-синеродистый" калій или „красная кровяная соль." Она показываетъ такую-же прочность, какъ и желтая кровяная соль, почему и ея формулу пишутъ обыкновенно: $K_3 Fe_2 Cy_{12}$ или $K_3 Fe Cy_6$. и можетъ быть получена также при дѣйствіи окисляющихъ ве-

цианъ на желтую кровяную соль.
Красная кровяная соль хорошо растворяется въ водѣ и образуетъ красные кристаллы, не содержащіе кристаллизаціонной воды и обладающіе діихроизмомъ, сосгоящемъ для нихъ въ томъ, что въ проходящемъ свѣтѣ они кажутся красными, а въ разсѣянномъ – зелеными.
Она совершенно уподобляется желтой кровяной соли и также даетъ осадки съ тяжелыми металлами; такъ, съ солями закиси желѣза она даетъ синій осадокъ, весьма сходный съ берлинскою лазурью и носящій названіе „турнбулевой сини".
Съ солями окиси желѣза красная кровяная соль не даетъ осадковъ; наоборотъ, желтая кровяная соль только съ солями окиси желѣза даетъ синій осадокъ берлинской лазури, съ солями-же закиси желѣза получается бѣлый осадокъ, быстро синѣющій. Этимъ обстоятельствомъ и пользуются для различія закисныхъ соединеній желѣза отъ окисныхъ.

Марганецъ Mn=55,8.

Марганецъ довольно распространенъ въ природѣ главнымъ образомъ въ видѣ своихъ кислородныхъ соединеній, изъ которыхъ самое обычное и самое важное въ практическомъ отношеніи соединеніе MnO_2 – составляетъ руду „пиролюзитъ" весьма распространенную у насъ на Уралѣ и Кавказѣ.
Металлическій марганецъ получается изъ его окисловъ прокаливаніемъ ихъ съ углемъ, причемъ такъ какъ онъ, подобно хрому, возстановляется весьма

трудно, что при этом требуется весьма сильное накаливание. Он представляет собою металл бѣлаго цвѣта съ розовымъ оттѣнкомъ, весьма твердый, хрупкій и тугоплавкій, уд. вѣс 7,4. На влажномъ воздухѣ онъ легко окисляется, воду разлагаетъ при кипяченіи и легко растворяется въ кислотахъ, образуя соли закиси марганца. Съ кислородомъ марганецъ образуетъ слѣдующія соединенія: MnO – „закись марганца", Mn_2O_3 – „окись марганца", соотвѣтствующая магнитному желѣзняку Fe_3O_4, MnO_2 – „перекись марганца", Mn_2O_7 – „марганцевый ангидридъ", соотвѣтствующій марганцовой кислотѣ $HMnO_4$. Кромѣ того для марганца извѣстна кислота H_2MnO_4 – „марганцовистая", которая, равно, какъ и ея ангидридъ ($H_2MnO_4 - H_2O = MnO_3$) въ свободномъ видѣ не получена, но извѣстны соли, отвѣчающія этой кислотѣ, напримѣръ, K_2MnO_4.

Изъ этихъ окисловъ первые три представляютъ собою основанія, перекись марганца отличается безразличностью, а въ соединеніяхъ высшаго чѣна марганца проявляется уже кислотный характеръ. Такимъ образомъ для марганца его окислы по мѣрѣ накопленія кислорода пріобрѣтаютъ все болѣе и болѣе кислотныя свойства, т.е. для марганца здѣсь проявляется то-же, что мы видѣли и для хрома. Относительно прочности этихъ окисловъ при различныхъ условіяхъ можно сдѣлать слѣдующее замѣчаніе: 1) при нагрѣваніи какого-либо изъ нихъ въ присутствіи водныхъ кислотъ всегда образуется соль

закиси; 2) при нагрѣваніи въ отсутствіи воды и въ присутствіи щелочей и достаточномъ доступѣ воздуха (или какого-либо окислителя), образуются соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4; наконецъ, 3) при нагрѣваніи въ присутствіи воды и щелочи окисленіе не идетъ далѣе перекиси. На практикѣ эта различная стойкость окисловъ марганца утилизируется при регенераціи хлорныхъ остатковъ при добываніи хлора. При добываніи хлора, какъ мы знаемъ, получаются закисныя соли марганца ($MnCl_2$ или $MnSO_4$), немѣющія въ практикѣ никакого употребленія; но если хлорный остатокъ, нагрѣтый, $MnCl_2$ облить водой, затѣмъ прилить избытка известковаго молока, то это послѣднее осадитъ находящуюся кислоту и своимъ избыткомъ выдѣлитъ изъ закисныхъ солей гидратъ закиси марганца; если-же затѣмъ черезъ нагрѣтый до 55-75° растворъ продувать воздухъ, то гидратъ закиси марганца окислится до перекиси марганца, которую и можно вновь употребить для дальнѣйшаго полученія хлора.

Соединенія закиси марганца.

„Закись марганца MnO" получается въ видѣ темнозеленаго порошка при прокаливаніи въ закрытыхъ сосудахъ гидрата закиси марганца или-же при нагрѣваніи другихъ окисловъ марганца въ струѣ

водорода.

„Гидратъ закиси марганца $Mn(OH)_2$ получается при осаждении растворовъ солей закиси марганца щелочами въ видѣ бѣлаго, объемистаго осадка, который на воздухѣ быстро буреетъ, переходя въ гидратъ окиси марганца.

Соли закиси марганца растворимы въ водѣ, окрашены большею частью въ розовый цвѣтъ; особаго значенія не имѣютъ.

Соединенія окиси марганца.

„Окись марганца Mn_2O_3" получается при осторожномъ нагрѣваніи гидрата окиси марганца въ видѣ чернаго порошка; представляетъ собою слабое основаніе, соли котораго весьма непостоянны и, отдавая кислородъ, легко переходятъ въ соли закиси марганца; наиболѣе прочною солью для нея являются марганцовые квасцы $Mn_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$.

„Гидратъ окиси марганца $Mn_2O_3 . H_2O$" встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „манганита" и легко получается при окисленіи гидрата закиси марганца на воздухѣ.

„Закись-окись марганца Mn_3O_4" или $MnO . Mn_2O_3$ встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „гаусманнита" и получается въ видѣ краснобураго порошка при накаливаніи всѣхъ другихъ окисловъ марганца на воздухѣ.

„Перекись марганца MnO_2" встречается в природе в виде минерала „пиролюзита" и составляет главную руду марганца. Может быть получена и в виде гидрата бурого цвета, если к раствору соли закиси марганца прилить раствора хлорноватистокалиевой соли (содержащей всегда в избытке $NaHO$).

Перекись марганца имеет громадное употребление в практике, так как применяется в больших количествах для получения хлора, кислорода, как исходный материал для получения других соединений марганца и т. п.

Высшія кислородныя соединенія марганца.

„Марганцовисто-калиевая соль K_2MnO_4", отвѣчающая марганцовистой кислотѣ, не полученной в свободномъ состояніи, получается при накаливаніи перекиси марганца MnO_2 въ смѣси съ ѣдкимъ кали при доступѣ воздуха или-же въ присутствіи окисляющихъ веществъ, напримѣръ, бертолетовой соли. Смѣсь хорошо перемѣшивается, испаряется до суха и затѣмъ накаливается въ тиглѣ до краснаго каленія, причемъ перекись марганца при этихъ условіяхъ переходитъ въ соль марганцовистой кислоты, образуя массу, окрашенную въ ярко сине-зеленый цвѣтъ. По окончаніи реакціи массу выщелачи-

вающъ водою, причемъ и получается растворъ K_2MnO_4 ярко-зеленаго цвѣта. При стояніи такого раствора на воздухѣ, наблюдается постепенное измѣненіе его цвѣта отъ зеленаго до темно-малиноваго, почему соли этой и дано названіе „минеральнаго хамелеона". Это измѣненіе цвѣта сопряжено съ переходомъ марганцовистокаліевой соли въ соль марганцовой кислоты - темномалиноваго цвѣта, причемъ переходъ этотъ сопровождается выдѣленіемъ бураго гидрата перекиси марганца.

„Марганцово-калійная соль $KMnO_4$" получается, какъ мы уже сказали, при стояніи раствора марганцовисто-калійной соли на воздухѣ; переходъ этотъ совершается еще скорѣе при нагрѣваніи или въ присутствіи кислотъ. Она уже гораздо прочнѣе, но въ водномъ растворѣ и она мало-по-малу измѣняется, раскисляясь до перекиси марганца, и наконецъ совершенно обезцвѣчивается, что зависитъ отъ того, что подъ вліяніемъ углекислоты воздуха происходитъ образованіе углекислаго калія, безцвѣтнаго въ растворѣ:

$$2KMnO_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 2MnO_2 + O_3.$$

Изъ этой реакціи видимъ, что растворъ марганцово-калійной соли представляетъ собою источникъ постояннаго образованія озона, чѣмъ и объясняется употребленіе его для дезинфекціи. Вообще, марганцовокалійная соль принадлежитъ къ сильнымъ окислителямъ; органическія вещества, нагрѣтыя

разрушаются но, такъ что растворъ ея нельзя фильтровать черезъ бумагу; на этомъ основаніи она и употребляется въ химической практикѣ, какъ одинъ изъ сильныхъ окислителей

Кобальтъ и никкель. Co=58,6 и Ni=58,6.

Оба эти металла въ природѣ обыкновенно сопровождаютъ другъ друга, и такъ какъ они являются весьма сходными между собою, какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношеніи, то мы и будемъ разсматривать ихъ параллельно. Самой обыкновенной рудой, служащей для полученія ихъ въ металлическомъ видѣ, служитъ „шпейсовый кобальтъ" состоящій изъ Co, Ni, S и As, причемъ операція полученія ихъ въ металлическомъ видѣ сводится къ обжиганію и возстановленію полученныхъ окисловъ углемъ при накаливаніи. Никель представляетъ собою металлъ бѣлаго цвѣта, кобальтъ - бѣлаго съ розовымъ оттѣнкомъ; оба они тугоплавки, обладаютъ магнитными свойствами, къ кислотамъ и окислителямъ относятся одинаково и гигроскопически такъ, какъ и желѣзо.

Оба они очень ковки, принимаютъ хорошо полировку, почему никкель и употребляется на многія издѣлія, для никкелированія другихъ металловъ и пр. Кромѣ того никкель употребляется въ

технике для получения некоторых сплавов („аргентанъ - Cu, Ni и Zn), а также въ Германии и С. Америке Соединенныхъ Штатахъ для чеканки мелкой монеты, причемъ въ силу вязкости никеля, монеты эти не стираются весьма долгое время.

Что касается до соединений кобальта и никеля, то они играютъ весьма незначительную роль въ технике; изъ нихъ безводныя соли кобальта, являющияся окрашенными въ синій цвѣтъ, применяются, между прочимъ, для окрашиванія стекла, а также густо-окрашенное стекло и затѣмъ измельченное въ порошокъ, составляетъ умбре краску, весьма цѣнную за свою прочность.

Наиболѣе прочными для обоихъ этихъ металловъ являются соли закиси: $CoCl_2, 6H_2O$, $NiCl_2 . 6H_2O$, $CoSO_4 . 7H_2O$ и $NiSO_4 . 7H_2O$, изоморфные съ железнымъ купоросомъ и съ сѣрнокислыми солями магніевой группы, и др.

При этомъ закисныя соли кобальта въ водномъ состояніи окрашены въ розовый, а въ безводномъ - въ синій цвѣтъ; закисныя-же соли никеля - въ водномъ состояніи - зеленаго цвѣта, а въ безводномъ - желтаго.

Такое рѣзкое измѣненіе цвѣта, совершающееся весьма легко при нагрѣваніи, и объясняетъ наше употребленіе раствора хлористаго кобальта въ качествѣ „симпатическихъ чернилъ": если писать весьма слабымъ растворомъ его на бѣлой

бумагъ, то написанное по высыханіи не будетъ видно, вслѣдствіе весьма слабаго розоваго цвѣта; но если нагрѣть бумагу, то розовая соль переходитъ въ безводную, окрашенную въ густой синій цвѣтъ и написанное будетъ ясно видно; при стояніи на воздухѣ, хлористый кобальтъ опять притягиваетъ влагу изъ воздуха и написанное снова исчезаетъ. Что касается до окисныхъ солей трехсмягчаемыхъ металловъ, соотвѣтствующихъ окиси Co_2O_3, то они настолько не прочны, что существуютъ лишь въ видѣ двойныхъ солей, и то лишь для кобальта, для никкеля - же ихъ неизвѣстно. Такъ, если къ раствору соли закиси кобальта прилить раствора азотисто-каліевой соли, то получается двойная соль, совершенно нерастворимая въ водѣ, выпадающая поэтому въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка и примѣняющаяся, какъ реактивъ на соединенія кобальта. Если - же растворъ предварительно подкислить уксусной кислотой, то получается желтый - же осадокъ окисной соли кобальта. Для кобальта извѣстна еще двойная соль, соотвѣтствующая красной кровяной соли, состава $K_3Co_2J_{12}$ и получающаяся изъ закисныхъ солей кобальта, если прилить къ нимъ раствора синеродистаго калія и затѣмъ долгое время кипятить въ плоскихъ чашкахъ (или лучше прибавить нѣсколько капель азотной кислоты). Эта двойная соль отличается тѣми - же свойствами, какъ

и красная кровяная соль - прочностью и способностью содержащегося въ ней калія замѣщаться другими металлами, а также и водородомъ.

Цинкъ. Zn = 65.

Въ природѣ цинкъ встрѣчается довольно часто, преимущественно въ видѣ рудъ двухъ различныхъ типовъ: сѣрнистаго цинка ZnS - „цинковой обманки" и углекислаго цинка - $ZnCO_3$ - „галмея", богатыя мѣсторожденія которыхъ находятся въ Англіи, Бельгіи и Польшѣ. Для полученія изъ этихъ рудъ металлическаго цинка, ихъ обжигаютъ на воздухѣ, превращая въ окись цинка, которую затѣмъ возстанавливаютъ накаливаніемъ съ углемъ; при этомъ такъ какъ цинкъ летучъ, то выплавку его производятъ въ печахъ, хотя-бы и закрытыхъ, нельзя и ее производятъ обыкновенно въ большихъ глиняныхъ ретортахъ, соединенныхъ съ пріемниками, въ видѣ большихъ камеръ. Въ этихъ камерахъ цинкъ и получается главнымъ образомъ въ видѣ сплавленной массы, но также и въ видѣ весьма мелкаго порошка -, носящаго названіе „цинковой пыли"; онъ представляетъ собою смѣсь цинка съ его окисью и находитъ примѣненіе въ качествѣ сильнаго возстановителя. Цинкъ представляетъ собою металлъ синевато-бѣлаго цвѣта, уд. вѣсъ 7,1. При обыкновенной температурѣ онъ весьма хрупокъ, при 100-150° становится тягучимъ, такъ что можетъ быть вытягиваемъ въ

тонкіе листы и проволоку; и наконецъ при 200° ухъ дѣлается снова столь хрупкимъ, что можетъ быть истолченъ въ порошокъ. Онъ плавится при 412°, и при 1000° кипитъ, превращаясь въ пары, загорающіеся на воздухѣ ослѣпительнымъ бѣлымъ пламенемъ съ голубоватымъ оттѣнкомъ. Въ сухомъ воздухѣ онъ не измѣняется, но въ обыкновенномъ влажномъ воздухѣ покрывается тонкимъ слоемъ окиси, причемъ въ отличіе отъ желѣза этотъ небольшой слой окиси не только не способствуетъ дальнѣйшему окисленію металла, но напротивъ предохраняетъ его отъ дальнѣйшаго окисленія, въ виду чего цинкъ и имѣетъ обширное техническое примѣненіе для „гальванизаціи" желѣза т.е. покрытія его слоемъ цинка, для отливки различныхъ предметовъ и т.у. Кислоты всѣ дѣйствуютъ на цинкъ весьма энергично, даже органическія, напримѣръ, уксусная; всѣ они растворяютъ цинкъ съ выдѣленіемъ водорода.

Съ кислородомъ цинкъ даетъ только одну степень окисленія:

„Окись цинка ZnO" образуется при сгораніи цинка на воздухѣ или-же при накаливаніи гидрата $Zn(OH)_2$. Она употребляется, какъ краска въ масляномъ дѣлѣ („цинковыя бѣлила"), причемъ имѣетъ то преимущество передъ свинцовыми бѣлилами, что не чернѣетъ отъ сѣрнистаго водорода; но кроющая способность этой краски весьма мала.

„Сернокислая соль $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$", известный подъ названіемъ „цинковаго" или „бѣлаго купороса", получается, какъ побочный продуктъ при добываніи водорода раствореніемъ цинка въ сѣрной кислотѣ. Онъ легко растворимъ въ водѣ и легко кристаллизуется съ $7H_2O$, изъ которыхъ 6 выдѣляются легко, тогда какъ послѣдняя связана болѣе прочно; кристаллы его изоморфны съ сѣрнокислымъ магніемъ и образуютъ подобныя же двойныя соли: $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

„Хлористый цинкъ $ZnCl_2$" получается въ водномъ растворѣ при растореніи цинка въ соляной кислотѣ; при выпариваніи раствора получается водный хлористый цинкъ $ZnCl_2 \cdot H_2O$, показывающій при нагрѣваніи обратимую реакцію съ водой въ довольно сильной степени, но все-таки въ меньшей, чѣмъ соли хлористаго магнія. Безводный хлористый цинкъ представляетъ собою бѣлую массу, хорошо растворимую въ водѣ и расплывающуюся на воздухѣ; на основаніи своего сильнаго сродства къ водѣ онъ и употребляется въ органической химіи въ качествѣ обезвоживающаго средства, забирающаго въ нѣкоторыхъ случаяхъ сѣрную кислоту; этимъ объясняется и то обстоятельство, что растворъ хлористаго цинка въ водѣ есть довольно вѣская, разъѣдающая бумагу.

Если крѣпкій растворъ хлористаго цинка смѣшать съ окисью цинка, то получается гелеобразная масса, затвердѣвающая на воздухѣ, что объясняется образованіемъ двойной соли $Zn \cdot O \cdot ZnCl_2$.

въ виду этого эта смѣсь можетъ быть употребляема, какъ цементъ, хотя она не отличается твердостью; но если къ этой массѣ мелко-толченаго стекла, то получается весьма твердая масса, употребляющаяся мраморку, и весьма цѣнная въ качествѣ цемента еще потому, что способна выдерживать высокую температуру.

„Сѣрнистый цинкъ ZnS" встрѣчается въ природѣ въ видѣ „цинковой обманки" и получается въ видѣ бѣлаго осадка при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія на растворы цинковыхъ солей; онъ нерастворимъ въ водѣ, но легко растворимъ въ кислотахъ, почему для осажденія его и не можетъ быть примѣненъ сѣрнистый водородъ.

„Углецинковая соль $ZnCO_3$" встрѣчается въ природѣ въ видѣ „цинковаго шпата"; она весьма сходна съ углекислымъ магніемъ; напримѣръ, изъ растворовъ цинковыхъ солей углекислыя щелочи осаждаютъ бѣлый аморфный осадокъ основной углекислой соли, подобной основной углемагніевой соли.

Кадмій. Cd. = 112.

Кадмій также распространенъ въ природѣ, какъ и цинкъ, такъ какъ почти всегда сопровождаетъ

этотъ послѣдній въ его рудахъ. Онъ представляетъ собою металлъ бѣлаго цвѣта, уд. в. 8,6, весьма сходный по своимъ реакціямъ съ цинкомъ. Соли его безцвѣтны, сходны съ солями цинка, но не идоморфны съ ними; окрашенными изъ нихъ являются лишь окись кадмія CdO, представляющая собою темно-бурый порошокъ, и сѣрнистый кадмій CdS- желтаго цвѣта, нерастворимый въ кислотахъ и употребляющійся, какъ желтая краска.

Свинецъ. Pb = 206,4.

Въ природѣ свинецъ встрѣчается чаще всего въ видѣ руды „свинцоваго блеска" PbS, которая и идетъ на полученіе металлическаго свинца. Для этого эту руду накаливаютъ въ шахтныхъ печахъ съ желѣзомъ:

$$PbS + Fe = Pb + FeS,$$

или же ее обжигаютъ при доступѣ воздуха въ отражательныхъ печахъ, причемъ сѣра и свинецъ, окисляясь, образуютъ сѣрнистый газъ, окись свинца PbO и сѣрнокислый свинецъ $PbSO_4$. По прошествіи нѣкотораго времени прекращаютъ доступъ воздуха и вмѣстѣ съ тѣмъ усиливаютъ огонь; тогда при этихъ условіяхъ образовавшіеся окись свинца и сѣрнокислый свинецъ вступаютъ во взаимодѣйствіе съ неизмѣненъ-

ным ещё сернистым свинцом, результатом чего и является образование металлического свинца.

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$$

Свинец - представляет собою металл синевато-бѣлаго цвѣта, уд. в. 11,37, весьма мягкій и тягучій, такъ что легко можетъ быть прокатываемъ въ листы и вытягиваемъ въ проволоку; но сопротивленіе разрыву такой проволоки весьма мало, напр., проволока въ 2^{mm} въ діам. разрывается уже отъ тяжести въ 2 klg. Свинецъ плавится при 325° и переходитъ при бѣлокал. жарѣ. Въ сухомъ воздухѣ онъ мало измѣняется, но во влажномъ покрывается тонкимъ слоемъ закиси свинца, переходящей потомъ въ окись, далѣе въ гидратъ окиси и, наконецъ, при поглощеніи углекислоты воздуха, въ бѣлый налетъ углекислаго свинца. Въ чистой и не содержащей притомъ воздуха водѣ, свинецъ также не измѣняется; въ водѣ-же, содержащей воздухъ, онъ окисляется, образуя водную окись свинца, и такъ какъ эта послѣдняя нѣсколько растворима въ водѣ, то и обусловливаетъ дальнѣйшее окисленіе металла. Если вода содержитъ амміачныя или азотнокислыя соли, то свинецъ растворяется еще легче; наоборотъ, если она

содержитъ углекислый газъ, а также сѣрнокислыя и углекислыя соли, то свинецъ растворяется весьма мало, такъ какъ покрывается слоемъ основной углекислой или сѣрнокислой соли свинца, въ водѣ нерастворимой, хотя при избыткѣ углекислаго газа основная углесвинцовая соль нѣсколько растворима въ водѣ. Изъ всего этого видно, что свинецъ не представляетъ собою идеальнаго металла для водопроводныхъ трубъ, тѣмъ болѣе, что какъ онъ самъ, такъ и его растворимыя соли ядовиты.

Слабыя соляная и сѣрная кислоты почти не дѣйствуютъ на свинецъ; азотная-же даже разбавленная легко его растворяетъ, превращая его въ азотносвинцовую соль; при нагрѣваніи онъ растворяется и въ крѣпкой сѣрной кислотѣ.

На практикѣ свинецъ имѣетъ весьма большое употребленіе; такъ, онъ идетъ на приготовленіе различныхъ сплавовъ (типографскій металлъ-сплавъ, содержащій 20-25% Sb); для увеличенія твердости свинца его иногда сплавляютъ съ мышьякомъ, напр., при приготовленіи дроби.

Съ кислородомъ Pb даетъ слѣдующія степени окисленія: Pb_2O - закись свинца, PbO - окись -, PbO_2 - перекись, и промежуточ-

ную между окисью и перекисью — Pb_3O_4 — сурик, разсматриваемый обыкновенно, какъ соединеніе окиси съ перекисью: $2PbO.PbO_2$. По Менделѣевской системѣ Pb относится къ группѣ углерода и поэтому можно было-бы предположить, что онъ четырех-атоменъ; и, дѣйствительно, таковымъ онъ и является въ нѣкоторыхъ органическихъ соединеніяхъ; но соединенія его типа PbX_4 мало постоянны, и большинство его солей соотвѣтствуютъ окиси PbO, въ которой онъ является двух-атомнымъ.

Закись свинца — Pb_2O — мало изслѣдованное соединеніе, являющееся въ видѣ сѣраго налета на свинцѣ при окисленіи его на воздухѣ; при нагрѣваніи разлагается на свинецъ и окись свинца.

Окись свинца PbO получается при прокаливаніи свинца на воздухѣ въ видѣ темно-желтаго порошка, который плавится при краснокалильномъ жарѣ и при охлажденіи застываетъ въ красновато-желтую чешуйчато-кристаллическую массу, извѣстную подъ названіемъ „свинцоваго глёта". Окись свинца имѣетъ сильныя основныя свойства и употребляется въ большомъ количествѣ для полученія другихъ соединеній свинца, для приготовленія стекла, при варкѣ высыхающихъ маслъ (олифа) и т. п.

Гидратъ окиси свинца $Pb(OH)_2$ получается осажденіемъ щелочами растворимыхъ свинцовыхъ солей въ видѣ бѣлаго объемистаго осадка; нисколько растворимъ въ водѣ, жадно притягиваетъ CO_2 и переходитъ при этомъ въ основную углесвинцовую соль. При нагрѣваніи легко разлагается на окись свинца и воду.

Сурикъ Pb_3O_4 представляетъ собою красный порошокъ, нерастворимый въ водѣ, получающійся при продолжительномъ нагрѣваніи на воздухѣ гліта (ок. 300°). При нагрѣваніи его съ соляной кислотой выдѣляется хлоръ, при дѣйствіи-же слабой HNO_3 образуется растворимая азотносвинцовая соль и осаждается бурый порошокъ перекиси свинца PbO_2.

При сильномъ накаливаніи сурикъ разлагается на кислородъ и окись свинца; онъ примѣняется главнымъ образомъ, какъ краска.

Перекись свинца PbO_2 получается при дѣйствіи HNO_3 на сурикъ въ видѣ бураго аморфнаго порошка, нерастворимаго въ водѣ. Она легко отдаетъ свой кислородъ, переходя при этомъ въ болѣе постоянное окисное соединеніе (струя H_2S, пущенная на перекись свинца, загорается на счетъ кислорода послѣдней), почему и находитъ себѣ примѣненіе, напр., при приготовленіи зажигательной массы спичекъ.

Соли свинца, отвѣчающія окиси, являют-

ся сходными съ солями металловъ 2-й группы, въ особенности съ солями барія; сходство это заключается въ растворимости гидрата и нѣкоторыхъ солей; напр., азотно-кислая и хлористая соли свинца растворимы въ водѣ, а сѣрнокислыя, углекислыя и хромовокислая-нерастворимы. Важнѣйшія изъ солей свинца слѣдующія:

Азотносвинцовая соль $Pb(NO_3)_2$ - (азотнокислый свинецъ) получается при растореніи глета въ HNO_3; легко растворимъ въ водѣ и кристаллизуется въ безводныхъ правильныхъ октаэдрахъ. При нагрѣваніи плавится и разлагается на окись свинца, кислородъ и азотноватую окись.

Углесвинцовая соль $PbCO_3$ (углекислый свинецъ) встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала, носящаго названіе „свинцоваго шпата" или „бѣлой свинцовой руды." - При дѣйствіи углекислыми щелочами на растворъ $Pb(NO_3)_2$ получается бѣлый осадокъ основной углесвинцовой соли, составъ которой измѣняется, смотря по температурѣ и крѣпости раствора и который можно изобразить общей формулой: $т.PbCO_3 . п.Pb(OH)_2$.

Такое соединеніе состава близко подходящаго къ формулѣ: $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$ и представляетъ собою обыкновенныя „свинцовыя бѣлила", находящія себѣ большое

практическое применение, какъ краска, отличающаяся наибольшею кроющею способностью. На практикѣ свинцовыя бѣлила готовятся различными способами, изъ которыхъ мы разсмотримъ два - новѣйшій - французскій и старый - голландскій способъ. По первому способу пропускаютъ углекислый газъ въ растворъ основной уксусносвинцовой соли (получаемой растворѣніемъ глета въ уксусной кислотѣ), которая при этомъ и переходитъ въ основную углесвинцовую соль, т. е. бѣлила, остающіяся въ осадкѣ, и въ среднюю уксусносвинцовую соль, остающуюся въ растворѣ. По старому голландскому способу свернутые въ трубку свинцовые листы помѣщаютъ въ горшки съ небольшимъ количествомъ уксуса, а затѣмъ эти послѣдніе помѣщаютъ на продолжительное время въ гніющій навозъ; при этомъ подъ вліяніемъ уксусной кислоты и кислорода воздуха свинецъ мало-по малу превращается въ основную уксусносвинцовую соль, которая подъ дѣйствіемъ углекислоты, развиваемой гніющимъ навозомъ, и образуетъ бѣлила.

Хромовокислый свинецъ $PbCrO_4$ получается при взаимодѣйствіи хромовокаліевой соли и какой-либо растворимой соли свинца въ видѣ аморфнаго осадка краснаго

желтаго цвѣта, нерастворимаго въ водѣ, но хорошо растворяющагося въ ѣдкихъ щелочахъ. На практикѣ эта соль свинца употребляется, какъ краска (желтый кронъ) весьма цѣнная за свою большую кроющую способность; при обработкѣ ея растворами щелочей при кипяченіи она пріобрѣтаетъ различные оттѣнки желтаго цвѣта, начиная съ блѣдножелтаго до краснаго.
Сѣрносвинцовая соль $PbSO_4$ (сѣрнокислый свинецъ) встрѣчается въ природѣ въ прозрачныхъ и блестящихъ кристаллахъ (англезитъ), изоморфныхъ съ $BaSO_4$; она нерастворима въ водѣ и получается въ видѣ бѣлаго осадка при дѣйствіи H_2SO_4 на растворъ какой либо свинцовой соли.
Хлористый свинецъ $PbCl_2$ получается при дѣйствіи соляной кислоты на растворимую соль свинца въ видѣ бѣлаго осадка, плохо растворимаго въ холодной водѣ и хорошо въ горячей.
Сѣрнистый свинецъ PbS встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала „свинцоваго блеска", кристаллизующагося въ кубахъ и октаэдрахъ правильной системы. Искусственно получается въ видѣ чернаго осадка при дѣйствіи H_2S на растворы свинцовыхъ солей.

Олово. $Sn = 118$.

Въ природѣ олово встрѣчается почти

вполнѣ соотвѣтствующимъ тому, что въ Менделѣ. системѣ олово попадаетъ въ одну группу съ углеродомъ.

Соединенія закиси олова.

Закись олова SnO получается при нагрѣваніи ея гидрата въ атмосферѣ углекислаго газа въ видѣ чернаго порошка, легко переходящаго на воздухѣ въ окись SnO_2.

Гидратъ закиси олова $Sn(OH)_2$ получ. въ видѣ бѣлаго осадка при осажденіи растворимыхъ солей олова углекислыми щелочами.

Хлористое олово $SnCl_2$ получается при раствореніи олова въ крѣпкой соляной кислотѣ и по испареніи раствора выдѣляется въ видѣ большихъ кристалловъ состава $SnCl_2 . 2H_2O$; она употребляется подъ названіемъ „оловянной соли" въ красильномъ дѣлѣ. Безводное хлористое олово получается при нагрѣваніи $SnCl_2 . 2H_2O$ до 100°, а также при нагрѣваніи олова въ струѣ сухого хлористаго водорода; оно летуче и ок. 600° перегоняется безъ разложенія. – Хлористое олово находитъ себѣ большое примѣненіе въ практикѣ на основаніи своего стремленія перейти въ соединеніе окиси; оно дѣйствуетъ, какъ сильный раскислитель.

Сѣрнистое олово SnS (односѣрнистое олово) получается при пропусканіи H_2S черезъ растворъ хлористаго олова въ видѣ бураго аморфнаго порошка.

Мѣдь. Cu = 63.

Мѣдь принадлежитъ къ числу немногихъ металловъ, извѣстныхъ еще въ глубокой древности, что объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что она встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи, а также легко извлекается изъ своихъ природныхъ соединеній. На ряду съ оловомъ, мѣдь - первый металлъ, который человѣкъ научился выплавлять изъ рудъ, и первыя орудія и домашніе предметы человѣка были сдѣланы изъ бронзы-сплава мѣди съ оловомъ. Мѣдныя руды весьма разнообразны и изъ нихъ наиболѣе распространены слѣдующія: мѣдный колчеданъ $CuS.Fe_2S_3$, мѣдный блескъ Cu_2S, малахитъ $CuCO_3.Cu(OH)_2$ и наконецъ, красная мѣдная руда Cu_2O.

Что касается до полученія металлической мѣди изъ мѣднаго колчедана, то она представляетъ собою весьма сложную операцію, такъ какъ необходимо удалить желѣзо, и это достигается тѣмъ, что руду попеременно обжигаютъ и плавятъ съ пескомъ или шлаками. Тогда получившаяся при обжиганіи изъ сѣрнистой мѣди окись мѣди при плавленіи образуетъ съ сѣрнистымъ желѣзомъ вновь сѣрнистую мѣдь и окись желѣза, причемъ эта послѣдняя переходитъ въ шлакъ, а чистая сѣрнистая мѣдь, сплавляясь, собирается на днѣ печи. Когда путемъ такого послѣдовательнаго обжиганія и плавленія желѣзо удалено

и остается одна сернистая медь, то обработка ея уже будетъ одинакова съ обработкой медного блеска: ее обжигаютъ, причемъ часть серы сгораетъ, а затѣмъ сплавляютъ при доступѣ воздуха, причемъ окись меди и сернистая медь, дѣйствуя другъ на друга, и образуютъ металлическую медь, которая и выплавляется. Что-же касается до полученія меди изъ ея кислородныхъ рудъ, то оно весьма несложно: руду сплавляютъ съ углемъ, причемъ медь возстановляется и выплавляется.

Медь-металлъ краснаго цвѣта, весьма тягучій и вязкій: проволока въ 2 mm въ діам. выдерживаетъ тяжесть въ 140 kg. Вслѣдствіе большой вязкости обработка меди подпилкомъ весьма затруднительна, такъ какъ подпилокъ тотчасъ же засоряется, почему медь въ практикѣ и не употребляется въ чистомъ видѣ, а обыкновенно въ видѣ сплавовъ. Уд. в. меди = 8,9; плавится она ок. 1000°, причемъ въ расплавленномъ состояніи поглощаетъ кислородъ, но не соединяется съ нимъ химически, такъ какъ по охлажденіи снова его выдѣляетъ. Поэтому-то медь и не пригодна для отливки, такъ какъ въ силу этого ея свойства получается пузырчатая масса. Въ сухомъ воздухѣ медь не измѣняется, во влажномъ-же покрывается слоемъ окиси, которая, притягивая изъ воздуха влагу и углекислоту, переходитъ мало-по-малу въ основную уг[illegible] [illegible] [illegible] обработка [illegible] меди-

чъмъ и объясняется то обстоятельство, что палочки олова при сгибаніи издаютъ особый трескъ. Оно плавится при 228° и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. При обыкновенной температурѣ олово весьма постоянно и не окисляется замѣтно ни въ сухомъ, ни во влажномъ воздухѣ, вслѣдствіе чего оно и употребляется для покрытія другихъ металловъ, чтобы предохранить ихъ отъ окисленія, напр., для луженія желѣзной и мѣдной посуды (бѣлая жесть - вылуженное листовое желѣзо).

Изъ кислотъ дѣйствуютъ энергично на олово лишь одна азотная, которая превращаетъ его въ нерастворимое соединеніе, такъ называемую оловянную кислоту, и это внѣшнимъ образомъ обнаруживается тѣмъ, что олово, какъ и Sb, разсыпается въ HNO_3 въ бѣлый порошокъ. Въ крѣпкой H_2SO_4 олово растворяется лишь при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ сѣрнистаго газа; крѣпкая дымящаяся HCl растворяетъ его съ выдѣленіемъ водорода. Олово растворяется также и въ щелочахъ съ выдѣленіемъ H и образованіемъ такъ наз. станнатовъ, гдѣ, слѣдов., олово играетъ роль металлоида. — Олово даетъ два ряда соединеній, отвѣчающихъ закисямъ SnO и окисямъ SnO_2; въ низшихъ соединеніяхъ оно является двухатомнымъ, въ высшихъ - четырехъ-атомнымъ, и это послѣднее обстоятельство является

и остается одна сърнистая мѣдь, то обработка ея уже будетъ одинакова съ обработкой мѣднаго блеска: ее обжигаютъ, причемъ часть сѣры сгораетъ, а затѣмъ сплавляютъ при доступѣ воздуха, причемъ окись мѣди и сѣрнистая мѣдь, дѣйствуя другъ на друга, и образуютъ металлическую мѣдь, которая и выплавляется. Что-же касается до полученія мѣди изъ ея кислородныхъ рудъ, то оно весьма несложно: руду сплавляютъ съ углемъ, причемъ мѣдь возстановляется и выплавляется.

Мѣдь-металлъ краснаго цвѣта, весьма тягучій и вязкій: проволока въ 2 mm въ діам. выдерживаетъ тягость въ 140 клг. Вслѣдствіе большой вязкости обработка мѣди подпилкомъ весьма затруднительна, такъ какъ подпилокъ тотчасъ же засоряется, почему мѣдь въ практикѣ и не употребляется въ чистомъ видѣ, а обыкновенно въ видѣ сплавовъ. Уд. в. мѣди = 8,9; плавится она ок. 1000°, причемъ въ расплавленномъ состояніи поглощаетъ кислородъ, но не соединяется съ нимъ химически, такъ какъ по охлажденіи снова его выдѣляетъ. Поэтому-то мѣдь и не пригодна для отливки, такъ какъ вслѣдствіе этого ея свойства получается пузырчатая масса. Въ сухомъ воздухѣ мѣдь не измѣняется, во влажномъ-же покрывается слоемъ окиси, которая, притягивая изъ воздуха влагу и углекислоту, переходитъ мало-по малу въ основную угле[illegible] соль, и [illegible] мѣдь-

тѣмъ и объясняется то обстоятельство, что палочки олова при сгибаніи издаютъ особый трескъ. Оно плавится при 228° и перегоняется при бѣлокалильномъ жарѣ. При обыкновенной температурѣ олово весьма постоянно и не окисляется замѣтно ни въ сухомъ, ни во влажномъ воздухѣ, вслѣдствіе чего оно и употребляется для покрытія другихъ металловъ, чтобы предохранить ихъ отъ окисленія, напр., для луженія желѣзной и мѣдной посуды (бѣлая жесть – выкованное листовое желѣзо).

Изъ кислотъ дѣйствуютъ энергично на олово лишь одна азотная, которая превращаетъ его въ нерастворимое соединеніе, такъ называемую оловянную кислоту, и это внѣшнимъ образомъ обнаруживается тѣмъ, что олово, какъ и Sb, разсыпается въ HNO_3 въ бѣлый порошокъ. Въ крѣпкой H_2SO_4 олово растворяется лишь при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ сѣрнистаго газа; крѣпкая дымящаяся HCl растворяетъ его съ выдѣленіемъ водорода. Олово растворяется также и въ щелочахъ съ выдѣленіемъ H и образованіемъ такъ наз. станнатовъ, гдѣ, слѣдов., олово играетъ роль металлоида. – Олово даетъ два ряда соединеній, отвѣчающихъ закисямъ SnO и окисямъ SnO_2; въ низшихъ соединеніяхъ оно является двухатомнымъ, въ высшихъ – четырехъ-атомнымъ, и это послѣднее обстоятельство является

вполнѣ соотвѣтствующимъ тому, что въ Менделѣевской системѣ олово попадаетъ въ одну группу съ углеродомъ.

Соединенія закиси олова.

Закись олова SnO получается при нагрѣваніи ея гидрата въ атмосферѣ углекислаго газа въ видѣ чернаго порошка, легко переходящаго на воздухѣ въ окись SnO_2.

Гидратъ закиси олова $Sn(OH)_2$ получ. въ видѣ бѣлаго осадка при осажденіи растворимыхъ солей олова углекислыми щелочами.

Хлористое олово $SnCl_2$ получается при раствореніи олова въ крѣпкой соляной кислотѣ и по испареніи раствора выдѣляется въ видѣ большихъ кристалловъ состава $SnCl_2 . 2H_2O$; она употребляется подъ названіемъ „оловянной соли" въ красильномъ дѣлѣ. Безводное хлористое олово получается при нагрѣваніи $SnCl_2 . 2H_2O$ до 100°, а также при нагрѣваніи олова въ струѣ сухого хлористаго водорода; оно летуче и ок. 600° перегоняется безъ разложенія. – Хлористое олово находитъ себѣ большое примѣненіе въ практикѣ на основаніи своего стремленія перейти въ соединенія окиси; оно дѣйствуетъ, какъ сильный раскислитель.

Сѣрнистое олово SnS (односѣрнистое олово) получается при пропусканіи H_2S черезъ растворъ хлористаго олова въ видѣ бураго аморфнаго порошка.

Мѣдь. Cu = 63.

Мѣдь принадлежитъ къ числу немногихъ металловъ, извѣстныхъ еще въ глубокой древности, что объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что она встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи, а также легко извлекается изъ своихъ природныхъ соединеній. На ряду съ оловомъ, мѣдь - первый металлъ, который человѣкъ научился выплавлять изъ рудъ, и первыя орудія и домашніе предметы человѣка были сдѣланы изъ бронзы - сплава мѣди съ оловомъ. Мѣдныя руды весьма разнообразны и изъ нихъ наиболѣе распространены слѣдующія: мѣдный колчеданъ $CuS.Fe_2S_3$, мѣдный блескъ Cu_2S, малахитъ $CuCO_3.Cu(OH)_2$ и наконецъ, красная мѣдная руда Cu_2O.

Что касается до полученія металлической мѣди изъ мѣднаго колчедана, то она представляетъ собою весьма сложную операцію, такъ какъ необходимо удалить желѣзо, и это достигается тѣмъ, что руду попеременно обжигаютъ и плавятъ съ пескомъ или шлаками. Тогда получившаяся при обжиганіи изъ сѣрнистой мѣди окись мѣди при сплавленіи образуетъ съ сѣрнистымъ желѣзомъ вновь сѣрнистую мѣдь и окись желѣза, причемъ эта послѣдняя переходитъ въ шлакъ, а нечистая сѣрнистая мѣдь, сплавляясь, собирается на днѣ печи. Когда путемъ такого послѣдовательнаго обжиганія и плавленія желѣзо удалено

формы и кромѣ того даетъ пузыристую массу, а преимущественно въ видѣ сплавовъ. Главнѣйшіе сплавы мѣди: желтая мѣдь или латунь, состоящая приблизительно изъ 2ч. Cu и 1ч. цинка; томпакъ, содержащій ок. 15% Zn; бронза - сплавъ мѣди съ оловомъ, имѣющій огромное практическое примѣненіе и обладающій различными цвѣтами и различными физическими свойствами, смотря по относительному содержанію мѣди и олова; такъ, пушечный металлъ содержитъ 10% олова; колокольный — 20-25% олова.

Мѣдь образуетъ два ряда соединеній, отвѣчающихъ закисямъ и окисямъ мѣди, причемъ въ закисныхъ соединеніяхъ она является одноатомною, а въ окисныхъ - двухатомною. Закисныя соединенія ея мало постоянны и легко переходятъ въ окисныя; соли окиси наиболѣе постоянны, онѣ окрашены большею частью въ голубой или зеленый цвѣтъ и во многихъ отношеніяхъ являются сходными съ соединеніями другихъ двухатомныхъ металловъ, преимущественно группы магнія

Закисныя соединенія мѣди.

Закись мѣди Cu_2O встрѣчается въ природѣ въ видѣ „красной мѣдной руды"; искусственно получается въ видѣ кристаллическаго краснаго порошка при нагрѣваніи раствора какой либо соли окиси мѣди, напр. мѣднаго купороса съ какимъ-либо возстановляющимъ веществомъ, напр. виноградянымъ сахаромъ, и ѣдкимъ кали. Она легко растворяется

въ аммiакъ, причемъ растворъ этотъ, поглощая кислородъ и окисляясь въ окись мѣди, окрашивается въ синiй цвѣтъ.

Хлористая мѣдь Cu_2Cl_2 (полухлористая мѣдь) получается при растворенiи закиси мѣди въ соляной кислотѣ, при кипяченiи раствора хлорной мѣди съ металлич. мѣдью и вообще при дѣйствiи на хлорную мѣдь возстановляющихъ веществъ. Въ водѣ она нерастворима, но хорошо растворяется въ HCl и аммiакѣ, причемъ эти растворы ея обладаютъ способностью поглощать окись углерода.

Водородистая мѣдь Cu_2H_2 получается въ видѣ бураго осадка при нагрѣваniи раствора мѣднаго купороса съ фосфорноватистой кислотою; она весьма непрочна и легко распадается на Cu и H.

Окисныя соединенiя мѣди.

Окись мѣди CuO получается въ видѣ чернаго аморфнаго порошка при накаливаniи мѣди на воздухѣ или-же при прокаливаniи азотномѣдной соли. Весьма много употребляется при органическомъ анализѣ на основаniи свойства не отдавать своего кислорода ни при какой температурѣ, но весьма легко отдавать его въ присутствiи возстановляющихъ веществъ.

Гидратъ окиси мѣди $Cu(OH)_2$ выдѣляется въ видѣ голубого осадка при осажденiи растворовъ солей окиси мѣди ѣдкими кали или натромъ; при нагрѣваniи легко отдаетъ воду и, переходя въ окись мѣди, чернѣетъ.

Какъ окись мѣди, такъ и ея гидратъ легко раство-
-ряются въ аммiакѣ, окрашивая его въ темносинiй
цвѣтъ. Такой растворъ обладаетъ способностью
растворять клѣтчатку и извѣстень подъ назва-
-нiемъ „реактива Швейцера".

Сѣрномѣдная соль $CuSO_4 . 5H_2O$ или мѣдный ку-
-поросъ готовится растворенiемъ мѣдныхъ от-
-бросовъ въ сѣрной кислотѣ, а также обжиганiемъ
мѣднаго блеска при свободномъ доступѣ воздуха.
Онъ хорошо растворимъ въ водѣ и кристалливу-
-ется въ большихъ кристаллахъ синяго цвѣта
съ $5H_2O$, изъ которыхъ 4 отдаетъ при 100°, пятую
же только 220°. Несмотря на меньшее содержанiе
кристалливацiонной воды, онъ все-таки изоморф-
-енъ съ желѣзнымъ купоросомъ и др., и даетъ
хорошо кристалливующiяся двойныя соли съ 6ч.
H_2O; также, если въ пересыщенный растворъ
$CuSO_4 . 5H_2O$ бросить кристалликъ $FeSO_4 . 7H_2O$, то по-
-лучаются кристаллы состава $CuSO_4 . 7H_2O$. Обез-
-воженный мѣдный купоросъ совершенно безцвѣт-
-енъ, жадно поглощаетъ воду и, переходя въ
водную соль, синѣетъ.

Для мѣди замѣчательно ея отношенiе къ амми-
-аку. Такъ, если прибавить къ мѣдному купоро-
-су аммiака, то осадка не получается, а жид-
кость окрашивается въ густой темноголубой
цвѣтъ; если-же затѣмъ къ этому раствору при-
бавить спирта, обладающаго значительнымъ
сродствомъ къ водѣ, то осаждаются темноголу-
-бые кристаллы состава $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$, кото-

рые при нагревании теряют воду и часть аммиака и переходят в соединения состава: $CuSO_4 . 2NH_3$. В виду того, что гидраты окиси меди растворяются в аммиак, принимают, что в этих соединениях находится особый радикал, так нав. купрь-аммоний $\left.\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right\rangle Cu$, который реагирует, как двухатомный, и тогда на рассматриваемые, так нав. купрь-аммониевые соединения необходимо смотреть, как на аммониевые соли, в которых часть водорода аммония замещена медью; наше соединение: $Cu(NH_3)_2SO_4$ представит т. о. собою сернокислый купрь-аммоний, а раствор $Cu(HO)_2$ в NH_3 – гидрат купрь-аммония.

Углекислая медь. Средняя соль $CuCO_3$ неизвестна; при осаждении-же углекислыми щелочами растворов солей окиси меди получается основная углемедная соль состава $CuCO_3 . Cu(HO)_2$, встречающаяся в природе в виде минерала малахита. Основная соль состава $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$ представляет другую руду меди – „медную лазурь".

Ртуть. Hg = 200.

Ртуть встречается в природе, хотя и весьма редко, в самородном состоянии в виде вкрапленностей в горныя породы, но чаще всего в виде сернистой ртути HgS – киновари, обильныя месторождения которой пред-

ставляютъ Испанія, Мексика, Перу; въ Россіи эта руда встрѣчается въ Екатеринославской губ. и въ Дагестанѣ. Добываніе изъ нея металлической ртути сводится къ ея обжиганію, причемъ сѣра сгораетъ, а ртуть улетучивается и затѣмъ сгущается въ глиняныхъ пріемникахъ.

Ртуть – единственный металлъ, жидкій при обыкновенной t°, серебряно-бѣлаго цвѣта. Уд. в. ея при 0° = 13.59, при (-40°) она застываетъ, кристаллизуясь въ правильныхъ октаэдрахъ, кипитъ при 360°, но испаряется медленно и при обыкновенной температурѣ. Пары ея ядовиты и весьма ядовиты; плотность ихъ = 100 (H=1); слѣд., частичный вѣсъ парообразной ртути = ея атомному вѣсу, и, слѣдов., частица паровъ ртути состоитъ изъ одного атома.

При обык. t° ртуть не измѣняется на воздухѣ, но будучи нагрѣта до температуры кипѣнія она соединяется съ кислородомъ и переходитъ въ красную окись ртути. HCl на ртуть не дѣйствуетъ, также и H_2SO_4 на холоду; но въ горячей H_2SO_4 ртуть растворяется съ выдѣленіемъ сѣрнистаго газа. HNO_3 даже разведенная растворяетъ ртуть очень легко. Съ галлоидами и сѣрой ртуть соединяется прямо уже при обыкновенной температурѣ.

Обширное примѣненіе ртути въ практикѣ объясняется ея способностью растворять почти всѣ металлы (кромѣ желѣза), образуя съ ними сплавы, называемые „амальгамами"; поэтому

она применяется для извлечения изъ рудъ золота и серебра, при золоченіи, наводкѣ зеркалъ амальгамою олова, а также для различныхъ физическихъ и оптическихъ цѣлей.

Ртуть двухатомна и образуетъ два ряда соединеній, отвѣчающихъ закисямъ и окисямъ ртути. Закисныя соединенія весьма сходны съ закисными соединеніями мѣди, и въ нихъ ртуть является одноатомною; окисныя-же весьма сходны съ соединеніями цинка и въ нихъ ртуть двухатомна. Закисныя соединенія кромѣ того дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ легко переходятъ въ соединенія окиси, а окисныя-дѣйствіемъ возстановляющихъ веществъ — въ соединенія закиси.

Закисныя соединенія ртути.

Закись ртути Hg_2O получается въ видѣ чернаго порошка при смѣшеніи сильно разбавленныхъ и охлажденныхъ растворовъ соли закиси ртути и ѣдкой щелочи въ темнотѣ. Она весьма непостоянна и легко распадается даже подъ вліяніемъ свѣта на окись ртути и металлическую ртуть.

Полухлористая ртуть Hg_2Cl_2 или Каломель получается при возгонкѣ тщательно истертой смѣси хлорной ртути съ металлическою ртутью въ видѣ лучисто-кристаллической массы, которую затѣмъ промываютъ холодной водой для удаленія находящейся въ ней хлорной ртути. Каломель не-

нерастворима въ водѣ и слабыхъ кислотахъ; на свѣтѣ она медленно разлагается съ выдѣленіемъ ртути, при накаливаніи возгоняется, но не плавится. Плотность паровъ ея найдена равной 117,6 (H=1) и, вѣроятно, пары ея состоятъ изъ смѣси паровъ ртути и сулемы ($Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$), которые при охлажденіи снова соединяются, подтвержденіемъ чему служитъ тотъ фактъ, что въ возгонѣ каломели всегда содержится нѣкоторое количество ртути и сулемы.

Азотнортутистая соль $HgNO_3$ получается при обработываніи на холоду избытка ртути слабою азотною кислотою. Она легко растворяется въ небольшомъ количествѣ воды и кристаллизуется бесцвѣтными ромбическими таблицами; но избыткомъ воды она разлагается, причемъ выдѣляется желтый осадокъ нерастворимой основной соли: $HgNO_3 . Hg(OH)$

Окисныя соединенія ртути.

Окись ртути HgO получается въ видѣ краснаго кристаллическаго порошка при продолжительномъ нагрѣваніи ртути приблизительно до 300°, или-же при осторожномъ нагрѣваніи азотно-ртутной соли. При дѣйствіи щелочей на соли окиси ртути выдѣляется окись ртути въ видѣ желтаго аморфнаго порошка, который при нагрѣваніи легко переходитъ въ красный. Около 400° окись ртути разлагается на ртуть и кислородъ; ея

гидрата, равно, какъ и гидрата закиси, несуществуетъ.

Хлористая ртуть $HgCl_2$ или сулема въ технике готовится возгонкой тесной смеси сернортутной соли съ поваренною солью, причемъ она возгоняется въ видѣ бѣлой кристаллической массы; можетъ быть получена такоже растворенiемъ окиси ртути въ соляной кислотѣ или металлической ртути въ царской водкѣ. Она растворима въ водѣ и изъ раствора кристаллизуется въ видѣ длинныхъ ромбическихъ призмъ. Сулема представляетъ собою весьма сильный ядъ и находитъ себѣ примѣненiе въ медицинѣ, а такоже, какъ дезинфецирующее средство. Аммiакъ изъ ея раствора осаждаетъ бѣлый осадокъ хлористало меркуръ-аммонiя: NH_2HgCl.

Азотнортутная соль $Hg(NO_3)_2$ образуется при нагрѣванiи ртути съ избыткомъ азотной кислоты или-же при растворенiи окиси ртути въ этой послѣдней; изъ раствора выдѣляется обыкновенно въ видѣ кристаллической основной соли $Hg(NO_3)_2 . Hg(OH)_2$, которая при нагрѣванiи съ водою легко превращается въ окись ртути.

Сѣрнистая ртуть HgS встрѣчается въ природѣ въ видѣ „киновари" ярко-краснаго цвѣта; а въ технике приготовляется въ большихъ размѣрахъ возгонкой тесной смеси ртути съ серою. Мокрымъ путемъ она по-

мучается при пропускании H_2S через растворъ солей окиси ртути въ видѣ чернаго аморфнаго видоизмѣненія, которое при накаливаніи безъ доступа воздуха превращается въ красное, кристаллическое видоизмѣненіе, похожее на киноварь. Киноварь находитъ себѣ примѣненіе, какъ хорошая краска въ живописи и въ техникѣ.

Серебро. Ag = 107,6.

Серебро встрѣчается въ природѣ, какъ въ самородномъ состояніи, такъ и въ видѣ рудъ, изъ которыхъ наиболѣе распространено хлористое серебро или серебряный блескъ Ag_2S, а также различныя соединенія серебра съ сѣрою, мышьякомъ, хлоромъ, мѣдью и др. металлами. Въ небольшихъ количествахъ серебро такіе содержитъ почти всегда въ свинцовомъ блескѣ PbS и переходитъ въ выплавленный свинецъ, изъ котораго и добывается съ выгодой даже тогда, когда его содержится не болѣе 0,01%. Для отдѣленія въ такомъ случаѣ серебра отъ свинца пользуются тѣмъ, что сплавъ свинца и серебра плавится легче, нежели чистый свинецъ; поэтому, если расплавленному металлу дать охладиться, то чистый свинецъ затвердѣетъ скорѣе; его вычерпываютъ, а оставшійся сплавъ обрабатываютъ подобнымъ-же образомъ до тѣхъ поръ, пока онъ не будетъ содержать 1% серебра; тогда его

подвергают так наз. требованию, состоящему в том, что сплав плавят в отражательной печи, под которой сделан из пористой массы, и во время плавки вдувают в печь мехами воздух. Тогда свинец окисляется в глет, который стекает, а частью всасывается подом, тогда как серебро не изменяется и собирается под жидким глетом; к концу операции, когда свинца остается уже немного, тонкий слой глета разрывается и обнаруживает блестящую поверхность серебра. (бликование)

Что касается до переработки сернистых руд серебра, содержащих кроме серебра еще медь, то их обжигают и плавят в пламенных печах, постепенно повышая температуру; при этом сперва образуется сернокислая закись железа, а сернокислая медь и сернокислое серебро, из которых первые две соли при температуре, развиваемой печами, (ок. 800°) переходят в окиси железа и меди; полученную массу обрабатывают водой, а из полученного водного раствора серебро осаждают медью.

Существует еще способ извлечения серебра из руд, так наз. „способ амальгамации". По этому способу мелко измельченную руду смешивают с поваренной солью и обжигают, причем образуется хлористое серебро. Полученную массу вместе с водой и обрезками

жельза помѣщаютъ въ бочки, вертящіяся около своихъ осей; при этомъ хлористое серебро возстановляется амальгамой въ металлическое серебро, а это послѣднее извлекаютъ, прибавляя къ массѣ ртути, растворяющей серебро, но не дѣйствующей на другія подмѣси; амальгаму серебра затѣмъ накаливаютъ, причемъ ртуть отгоняется, оставляя металлическое серебро.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда ощущается недостатокъ въ топливѣ, употребляется другой способъ амальгамаціи, при которомъ исключается обжиганіе (Америка). По этому способу мелко измельченную и превращенную водою въ тѣсто руду тщательно перемѣшиваютъ съ поваренною солью, затѣмъ прибавляютъ обожженнаго мѣднаго колчедана, снова перемѣшиваютъ и затѣмъ понемногу прибавляютъ ртути. Совершающіяся при этомъ процессы объясняются слѣдующимъ образомъ: мѣдный купоросъ, получившійся при обжиганіи мѣднаго колчедана, при дѣйствіи на него поваренной соли даетъ хлористую мѣдь, которая съ металлическимъ серебромъ образуетъ хлористое серебро и полухлористую мѣдь; эта-же послѣдняя въ свою очередь переводитъ сѣрнистое серебро въ хлористое. Изъ хлористаго-же серебра ртуть вытѣсняетъ серебро и даетъ съ нимъ амальгаму, которую и разлагаютъ перегонкой.

Серебро представляетъ собою блестящій металлъ бѣлаго цвѣта; оно принадлежитъ къ такъ наз. „благороднымъ металламъ" и не окисляется ни въ сухомъ, ни во влажномъ воздухѣ даже въ расплавленномъ состояніи. Въ расплавленномъ состояніи оно способно поглощать до 22 об. кислорода, не соединяясь однакоже съ нимъ химически, такъ какъ при остываніи поглощенный кислородъ снова выдѣляется. Уд. в. серебра = 10,5; оно кристаллизуется въ правильной системѣ, плавится ок. 1000° и превращается въ пары свѣтло-голубого цв. въ пламени грѣлучаго газа. Оно-лучшій проводникъ тепла и электричества и такъ тянуче, что 1 грамм его можетъ быть вытянутъ въ проволоку длиною въ 2600 м. Крѣпкая H_2SO_4 при нагрѣваніи растворяетъ серебро съ выдѣленіемъ SO_2; HNO_3 даже весьма слабая растворяетъ его легко даже на холоду; HCl также дѣйствуетъ на серебро, причемъ выдѣляется H, но это дѣйствіе скоро останавливается вслѣдствіе нерастворимости хлористаго серебра ни въ водѣ, ни въ кислотахъ. Съ галлоидами и сѣрой серебро соединяется непосредственно; поэтому въ H_2S оно чернѣетъ, такъ какъ покрывается слоемъ чернаго сѣрнистаго серебра.

Чистое серебро слишкомъ мягко для подѣлокъ; поэтому въ практикѣ оно употребляется обыкновенно въ видѣ сплава съ мѣдью, придающей ему большую твердость; такъ, наша равнѣйшая монета содержитъ 10% мѣди.

Съ кислородомъ серебро образуетъ три соединенія: закись Ag_4O, окись - Ag_2O и перекись AgO или Ag_2O_2, но только одно изъ нихъ - окись способно давать соли, весьма сходныя съ закисными соединеніями ртути и мѣди.

Закись серебра Ag_4O - черный, весьма непостоянный порошокъ, легко разлагающійся на окись и металлическое серебро.

Окись серебра Ag_2O получается въ видѣ темно-бураго аморфнаго осадка по прибавленіи къ раствору азотно-серебряной соли ѣдкой щелочи. Она почти нерастворима въ водѣ и представляетъ собою сильное основаніе; при накаливаніи до 280° распадается на серебро и кислородъ. Гидрата окиси серебра $Ag(OH)$ не существуетъ.

Перекись серебра Ag_2O_2 образуется при дѣйствіи озона на серебро; весьма непрочна и около 100° разлагается на О и окись серебра.

Азотносеребряная соль $AgNO_3$ получается при растореніи серебра въ нѣсколько-разбавленной HNO_3; нѣсколько растворима въ водѣ и кристаллизуется большими ромбическими таблицами. На солнечномъ свѣтѣ и при дѣйствіи органич. веществъ она чернѣетъ, возстановляясь въ металлич. серебро. Вслѣдствіе этого свойства она служитъ въ медицинѣ для прижиганія ранъ (лапись или адскій камень); употребляется также въ фотографіи.

Хлористое серебро $AgCl$ встрѣч. въ природѣ въ видѣ минерала, носящаго названіе: „рогового

серебро"; искусственно получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка при дѣйствіи на растворы солей серебра соляной кислотой или растворомъ поваренной соли. Хлористое серебро, равно какъ AgBr и AgJ, подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта, а также другими химически дѣйствующими лучей, принимаетъ сначала фіолетовый цвѣтъ, который затѣмъ становится все темнѣе и темнѣе, причемъ AgCl разлагается съ выдѣленіемъ небольшого количества хлора; на этомъ и основано употребленіе галоидныхъ соединеній серебра въ фотографіи. AgCl нерастворяется въ кислотахъ, но нѣсколько растворимо въ растворѣ NaCl и весьма легко растворяется въ NH_3, KCN и въ сѣрноватисто-натріевой соли; поэтому эта послѣдняя и употребляется въ фотографіи для фиксированія изображеній

Бромистое серебро AgBr получается подобно AgCl въ видѣ желтоватаго осадка; свойства его одинаковы со свойствами AgCl, только въ NH_3 оно растворяется нѣсколько труднѣе

Іодистое серебро AgJ получ. подобно AgCl и AgBr, но оно желтаго цвѣта и нерастворимо въ NH_3.

Сѣрнистое серебро Ag_2S въ природѣ образуетъ минералъ „серебряный блескъ" и искусственно получается въ видѣ чернаго осадка, нерастворимаго въ NH_3, при осажденіи растворовъ солей серебра сѣроводородомъ.

Металлы группы золота

Къ этой группѣ металловъ относятся:

золото, платина и такъ называемые „платиновые металлы" (палладій, родій, рутеній, осмій, иридій) - постоянные спутники платины въ природѣ; мы разсмотримъ только золото и платину.

Золото. Au = 197.

Золото встрѣчается почти исключительно въ самородномъ видѣ, преимущественно вкрапленнымъ въ нѣкоторыя кварцевыя горныя породы, а также въ пескѣ, произведеніемъ вслѣдствіе разрушенія этихъ горныхъ породъ (золотыя розсыпи). Въ небольшомъ количествѣ золото находится въ пескѣ многихъ рѣкъ, а слѣды его встрѣчаются почти во всѣхъ желѣзныхъ колчеданахъ. Къ богатѣйшимъ мѣсторожденіямъ золота принадлежатъ: Калифорнія, Австралія, Ю. Африка, Уралъ и многія мѣстности Сибири. Въ Трансильваніи попадается весьма рѣдкій минералъ, въ которомъ золото находится въ соединеніи съ теллуромъ (сильванитъ или письменная руда).

Изъ золотоноснаго песка золото добывается промывкою, причемъ легкія частицы песка уносятся, а тяжелыя крупинки золота остаются на мѣстѣ. Твердыя породы, заключающія золото, измельчаются въ порошокъ, который отмываютъ водою, а изъ остатка золото извлекаютъ ртутью, которую затѣмъ удаляютъ прокаливаніемъ полученной амальгамы золота.

Золото - представляетъ собою металлъ краснаго желтаго цв., мягкій, какъ свинецъ, уд. в. 19,32.

Изъ всѣхъ металловъ оно наиболѣе ковко и тя-
-гуче, такъ что изъ него можно вытянуть весьма
тонкую проволоку и выбить весьма тонкіе листы,
просвѣчивающіе зеленымъ цвѣтомъ, толщиною
въ $^1/_{5000}$ mt. Золото плавится при сильномъ бѣломака-
-ломъ жарѣ (ок. 1037°) въ свѣтло-зеленую прозрач-
ную жидкость; кислородомъ оно даже при накали-
-ваніи не извлекается, кислоты всѣ, за исключеніемъ
селеновой, не производятъ на него никакого дѣйст-
-вія, и только царская водка растворяетъ его,
превращая въ хлорное золото.

Химически чистое золото получаютъ, растворяя
продажное въ царской водкѣ и прибавляя затѣмъ
въ растворъ желѣзнаго купороса, отчего золото и оса-
ждается въ видѣ бураго порошка.

$$2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$$

Чистое золото самимъ мягко для подѣлокъ,
почему оно и употребляется обыкновенно въ ви-
дѣ сплавовъ съ серебромъ или мѣдью, которые
отличаются большею твердостью.

Золото даетъ соединенія двухъ типовъ: закис-
ныя, сходныя съ соотвѣтствующими соединенія-
ми мѣди и серебра, и окисныя, въ которыхъ
проявляется кислотный характеръ и которыя по-
казываютъ сходство съ высшими соединеніями
ртути, свинца, платины.

Закисныя соединенія золота.

Закись золота Au_2O получается при осажденіи
ѣдкимъ кали раствора однохлористаго золота
въ видѣ фіолетоваго порошка; солей не образуетъ

Однохлористое золото $AuCl$ получ. при нагрѣ-
-ваніи хлорнаго золота въ видѣ бѣлаго нераст-
-воримаго въ водѣ порошка

Окисныя соединенія золота

Окись золота Au_2O_3 получается при нагрѣваніи
раствора хлорнаго золота съ окисью магнія въ
видѣ бураго осадка, изъ котораго крѣпкая HNO_3
извлекаетъ всю магнезію, оставляя бурый поро-
шокъ Au_2O_3, разлагающагося уже при 250° на кисло-
родъ и золото. Сам-же осадокъ обрабатывать хо-
лодной HNO_3, то въ такомъ случаѣ получается гидратъ
окиси золота $Au(OH)_3$ въ видѣ желтокраснаго по-
рошка. Какъ окись золота, такъ и ея гидратъ нера-
створимы въ водѣ и кислотахъ, но, обладая кисло-
тными свойствами, легко растворяются въ щелочахъ;
соли ихъ, т. наз. аураты имѣютъ составъ $MeAuO_2$,
напр. $KAuO_2 . 3H_2O$.

Хлорное золото $AuCl_3$ получается при дѣйствіи хло-
ра на золото и при раствореніи золота въ царс-
-кой водкѣ; при испареніи раствора оно получает-
ся въ видѣ краснобурой, кристаллической массы, рас-
плывающейся на воздухѣ. Со многими хлористыми
металлами оно даетъ хорошо кристаллизующіяся
двойныя соли, напр. $AuCl_3 . NaCl . 2H_2O$, которая подъ
названіемъ „золотой соли" примѣняется въ фотографіи.

Платина. Pt=196

Платина, сравнительно, рѣдкій металлъ; въ са-
-мородномъ состояніи она встрѣчается въ ни-

песокъ въ видѣ маленькихъ зеренъ на Уралѣ, о. Борнео, въ Бразиліи, причемъ обыкновенно они не являются чистою, а сплавленною съ оловомъ и съ такъ называемыми платиновыми металлами. Древнѣйшій способъ полученія этого металла состоитъ въ томъ, что руду обрабатываютъ царской водкою, растворъ разбавляютъ водою, а выдѣлившійся осадокъ двойной соли: $2NH_4Cl \cdot PtCl_4$ высушиваютъ и накаливаютъ, причемъ платина остается въ видѣ пористой массы, наз. губчатою платиною; эту послѣднюю сильно сдавливаютъ и проковываютъ въ накаленномъ состояніи, причемъ отдѣльныя частицы ея свариваются, какъ въ сплавѣ, и она дѣлается плотною и мягкою. Въ новѣйшее время платиновую руду сплавляютъ въ известковомъ тиглѣ пламенемъ свѣтильнаго газа; при этомъ получается сплавъ платины съ золотомъ и иридіемъ, а другія примѣси руды или улетучиваются при высокой температурѣ или всасываются стѣнками тигля. Этотъ сплавъ имѣетъ нѣкоторое преимущество передъ платиною: онъ тверже ея и даже въ царской водкѣ растворяется трудно.

Платина представляетъ собою металлъ оловянно-бѣлаго цвѣта, уд. в. 21,4, весьма ковкій и тягучій; при температурѣ, развиваемой горнами, она только размягчается, въ пламени свѣтильнаго газа плавится, а въ электрической печи Муассана даже улетучивается. Расплавленная платина поглощаетъ кислородъ, который по охлажденіи

вновь выдѣляется; сгущеніе кислорода на поверхности платины происходитъ и при обыкнов. t°, если она имѣется въ видѣ губчатой платины или платиновой черни, получающейся въ видѣ весьма мелкаго порошка при нагрѣваніи хлорной платины $PtCl_4$ съ содою и сахаромъ; платиновая чернь поглощаетъ, напр., до 250 об. кислорода. Кислотами платина не извлекается и растворяется лишь въ царской водкѣ. Вслѣдствіе этой нелетучести отъ кислотъ, постоянства при накаливаніи и тугоплавкости, платина служитъ незамѣнимымъ матеріаломъ для изготовленія лабораторныхъ химическихъ приборовъ; но щелочи при плавленіи разъѣдаютъ платину.

Платина образуетъ соединенія двухъ типовъ: закисныя и окисныя, причемъ въ первыхъ она обнаруживаетъ болѣе основной, во вторыхъ - болѣе кислотный характеръ.

Однокись платины PtO и двукись PtO_2 - объ съ трудомъ получаются въ чистомъ состояніи и легко распадаются на кислородъ и платину.

Четыреххлорная платина $PtCl_4$ представляетъ важнѣйшее соединеніе платины, изъ котораго готовятся всѣ остальныя. Она получается при раствореніи платины въ царской водкѣ, причемъ при выпариваніи раствора до суха образуются кристаллы состава $PtCl_4 . 2HCl$, выдѣляющіе при дальнѣйшемъ нагрѣваніи HCl и оставляющіе $PtCl_4$ въ видѣ бурой расплавленной массы. Хлористая платина дастъ съ

хлористыми щелочными металлами двойныя соли, т. наз. хлороплатинаты, напр., $PtCl_4.2KCl$, въ которыхъ хлороплатинаты калія, рубидія, цезія и аммонія отличаются своею нерастворимостью и получаются въ видѣ желтыхъ кристаллическихъ осадковъ. При нагрѣваніи $PtCl_4$ до 200° она выдѣляетъ хлоръ и даетъ двухлористую платину $PtCl_2$ въ видѣ зеленоватаго нерастворимаго порошка, при дѣйствіи на которую амміакомъ полученъ цѣлый рядъ соединеній, содержащихъ платину, водородъ и азотъ и соединяющихся съ кислотами, на подобіе амміака, въ хорошо-кристаллизующіяся соли. Эти платиновыя соединенія можно разсматривать, какъ соединенія аммонія, въ которомъ водородъ замѣщенъ частью двухатомною или четырехатомною платиною.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

Конецъ.

Издатель: Ал. Иванов