37
12/4

Вторая часть
Неорганической
химіи.

141146

Провер. 1935

„Металлы"

2

ПРОВЕРЕНО
1952

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧ. УЧИЛИЩЕ
БИБЛИОТЕКА

Издание разрешаю:

с. Ковель,

Вторая часть неорганической химіи.

Металлы.

Закончивши курсъ металлоидныхъ элементовъ дополнительными статьями о кислотахъ, соляхъ, термохиміи и нѣкоторой закономѣрности, замѣчаемой въ свойствахъ элементовъ вообще, мы перейдемъ ко второму большому отдѣлу неорганической химіи, именно — химіи металловъ. Хотя въ курсѣ химіи металлоидовъ было уже говорено относительно главныхъ, отличительныхъ признаковъ элементовъ этой группы, а также и свойствахъ ихъ соединеній, но здѣсь мы опять вкратцѣ скажемъ объ этомъ.

Несмотря на то, что металлы нельзя рѣзко разграничить отъ металлоидовъ, — все-жъ таки эти двѣ группы элементовъ по своему общему характеру представляютъ явную противоположность, что подтверждается періодической системой элементовъ. Главныя характерныя свойства металловъ слѣдующія: всѣ металлы, за исключеніемъ ртути, — тѣла твердыя, ковкія и молоко стучія, обладаютъ хорошей электро и теплопроводностью, всѣ они непрозрачны и только, выпилоченные въ тонкіе листочки, едва просвѣчиваютъ; цвѣтъ ихъ въ массахъ

обыкновенно бѣлый или сѣрый, за исключеніемъ нѣкоторыхъ, имѣющихъ яркіе цвѣта.

Всѣ металлы плавятся и для каждаго изъ нихъ существуетъ своя вполнѣ опредѣленная постоянная температура плавленія; нѣкоторые изъ нихъ плавятся при очень низкой температурѣ, какъ наприм. ртуть (-39°), другіе - при очень высокой, какъ наприм., платина, плавящаяся при температурѣ Друмондовой горелки.

Въ первой части неорганической химіи мы видѣли, что металлоиды, соединяясь между собой, давали прочныя химическія соединенія - то же самое замѣчается и здѣсь, но только эти соединенія нельзя назвать вполнѣ химическими, такъ какъ они не подчиняются всѣмъ законамъ химическихъ соединеній; такъ напр., если расплавить какой либо металлъ и вносить въ него другой, то этотъ послѣдній какъ бы растворяется въ немъ. Подобныя соединенія металловъ, носящія характеръ неопредѣленныхъ соединеній, наз. сплавами. Соединенія металловъ со ртутью наз. амальгамами или сортучками. Относительно сплавовъ можно сказать слѣдующее: Свойства сплавовъ представляютъ среднее свойство тѣхъ металловъ, изъ которыхъ составленъ сплавъ; на этомъ основано примѣненіе сплавовъ въ техникѣ, когда требуется получить тѣло съ желаемыми свойствами. Относительно температуры плавленія сплавовъ нельзя сказать, чтобъ она была среднею температурѣ плавленія составляющихъ сплавъ металловъ: она

обыкновенно бываетъ ниже температуръ плавленія составныхъ металловъ и постоянна при одномъ и томъ же процентномъ составѣ входящихъ въ сплавъ металловъ. На этомъ постоянствѣ температуръ плавленія основано опредѣленіе температуръ въ горнѣ. Для этого предварительно составляютъ рядъ сплавовъ, плавящихся каждый при опредѣленной температурѣ, и вносятъ ихъ въ горнъ; наблюдая затѣмъ, какіе изъ нихъ расплавились, заключаютъ, что приблизительная температура въ горнѣ соотвѣтствуетъ температурѣ расплавленнаго сплава съ высшей точкой плавленія.

При изученіи металловъ мы расположимъ ихъ соотвѣтственно уменьшенію ихъ энергіи, начиная съ калія, натрія, и кончая благородными металлами, золотомъ и платиной. Теперь же переходя къ описанію самихъ металловъ, мы будемъ слѣдовать такому порядку; сначала разсмотримъ группу, такъ называемыхъ, щелочныхъ металловъ, между элементами которой видна большая аналогія; далѣе по той же причинѣ выдѣлимъ группу щелочно-земельныхъ метал. и т.д.

Щелочная группа.

Къ металламъ щелочной группы принадлежатъ: Калій (K=39), Натрій (Na=23), Литій (Li=7), Рубидій (Rb=85,2) Цезій (Cs=132,6). Относительно общей характеристики этой группы можно сказать, что входящіе въ нее элементы отличаются необыкновенно рѣзко выраженными основными

свойствами. Всѣ металлы этой группы вообще довольно сходны между собою. Вообще внѣшняя характеристика металловъ совершается почти солями; щелочные металлы образуютъ соли, почти всѣ растворимыя въ водѣ, хотя все-таки и для каждаго щелочного металла есть одна, двѣ или три соли, трудно растворимыя (абсолютно нерастворимыхъ нѣтъ.) У всѣхъ элементовъ этой группы съ повышеніемъ атомнаго вѣса возрастаетъ химическая энергія; такъ, литій (Li) вытѣсняется натріемъ; рубидій еще энергичнѣе калія. Одинъ элементъ этой группы, именно цезій (Cs), въ свободномъ видѣ не полученъ, но соединенія его указываютъ, что онъ еще болѣе рубидія имѣетъ основной характеръ. Прилагаемая таблица металловъ этой группы указываетъ на то, что удѣльные вѣса ихъ возрастаютъ вмѣстѣ съ возрастаніемъ атомныхъ вѣсовъ, а температуры плавленія обратно-уменьшаются.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Атомн. вѣса	7	23	39	85,2	132,6
Удѣльн. вѣса	0,59	0,97	0,86	1,52	—
Темп. плавл.	180°	95,6°	62,5°	38,5°	—

Описаніе щелочныхъ металловъ мы начнемъ съ калія.

Калій (K-39)

Калій весьма распространенъ въ природѣ по всей земной поверхности и встрѣчается въ различныхъ минералахъ

(полевой шпатъ, слюда, карнолитъ и т.д), при выв'тривании которыхъ попадаетъ въ видъ растворимыхъ соединений въ землю, переходя изъ послѣдней путемъ осмоса въ растенія. Соли калія необходимы для питанія растеній, а потому должны присутствовать въ землѣ. Растенія впитываютъ въ себя соли калія и эти соли переходятъ вмѣстѣ въ различныя органическія соединенія, которыя послѣ сожиганія растеній и прокаливанія золы остаются главнымъ образомъ въ видѣ углекислыхъ соединеній и несравненно менѣе въ видѣ KCl и K_2SO_4. Въ техникѣ соединенія калія требуются для изготовленія пороха, для производства желтой и красной кровяной соли и т.п. Прежде калій добывался исключительно изъ золы растеній, но съ нѣкотораго времени были найдены большія залежи солей калія въ Стассфуртѣ и въ Магдебурга въ Пруссіи, послѣ чего его стали добывать изъ этихъ залежей. Около Стассфурта добывается въ большомъ количествѣ каменная соль ($NaCl$), заключающаяся въ землѣ большими слоями; первые слои, встрѣчающіеся при раскопкахъ давали соль горькую, негодную для пищи и поэтому соль эта названа была отбросною. Впослѣдствіи изслѣдованія въ оказалось, что отбросная соль представляетъ наиболѣе цѣнный продуктъ, по причинѣ содержанія значительнаго количества солей калія, почему впослѣдствіи и стали употреблять эти верхніе отбросные слои для полученія калійныхъ солей. По многимъ даннымъ можно предполагать существованіе подобныхъ же источниковъ солей калія и у насъ въ

Россіи; пока же Стассфуртскія залежи представляютъ почти единственный источникъ полученія солей калія въ большихъ количествахъ. Самый старинный и распространенный способъ извлеченія соединеній калія состоитъ въ проработкѣ золы въ поташъ, но этотъ способъ весьма нежелателенъ по той причинѣ, что ведетъ къ истребленію лѣса и истощенію почвы, путемъ вывода изъ нея столь необходимыхъ калійныхъ соединеній.

Въ Стассфуртѣ калій находится въ видѣ KCl (сильвинъ), продукта довольно чистаго и потому весьма цѣннаго, но большая же часть калія содержится въ видѣ двойной соли $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, называемой карналитомъ.

Полученіе и свойства металлич. калія.

Металлическій калій впервые былъ полученъ Дэви (1807) разложеніемъ ѣдкаго кали KHO гальваническимъ токомъ. Обыкновенно металлическій калій получается при накаливаніи углекислаго калія съ углемъ. На практикѣ часто прокаливаютъ безъ доступа воздуха въ желѣзныхъ ретортахъ винный камень, причемъ получается K_2CO_3 и C; какъ видно этотъ способъ болѣе удобенъ, вслѣдствіе возможности тѣснѣйшаго соприкосновенія C съ K_2CO_3, тогда то болѣе дорогъ.

Сущность упомянутого способа состоитъ въ томъ, что сперва K_2CO_3 разлагается на K_2O и CO_2; CO_2 улетучивается, а имѣющійся уголь, дѣйствуя на K_2O, раскисляетъ его, давая CO и выдѣляя металлическій калій,

который собирается въ пріемникѣ подъ нефтью.

Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO.$$

Неудобство этого способа составляетъ способность металлическаго калія легкосоединяться съ CO, образуя взрывчатую воспламеняющуюся массу.

Калій мягокъ, какъ воскъ, въ свѣжемъ разрѣзѣ представляетъ металлъ бѣлаго цвѣта; расплавленный въ стеклянной трубкѣ, онъ имѣетъ сильный серебристый блескъ, удѣльный вѣсъ = 0,86, температура плавленія 62,5°; при слабомъ красно-каливномъ жарѣ перегоняется безъ измѣненія, образуя зеленые пары. Калій обладаетъ сильнымъ сродствомъ къ кислороду: онъ разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ весьма легко, причемъ отдѣляется столько тепла, что освободившійся водородъ воспламеняется и пламя окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ отъ присутствія частицъ калія; реакція идетъ такъ:

$$2H_2O + K_2 = 2KHO + H_2O;$$

при этомъ замѣчается быстрое передвиженіе и вращеніе калія; конецъ разложенія сопровождается взрывомъ, разбрасываніемъ раскаленныхъ кусковъ калія, происходящимъ отъ того, что во время реакціи расплавленный калій обратился въ сфероидъ, который въ концѣ разложенія соприкасается съ водой. При подобномъ же опытѣ съ натріемъ не происходитъ горѣнія.

Соединенія калія съ кислородомъ.

Извѣстны нѣсколько соединеній К съ кислородомъ; между ними самымъ характернымъ является окись калія K_2O, образующаяся дѣйствіемъ сухого кислорода воздуха на металлическій калій при обыкновенной температурѣ. При горѣніи калія въ воздухѣ рядомъ съ K_2O замѣчается образованіе перекиси калія K_2O_2. Кромѣ этихъ двухъ соединеній извѣстна еще надокись калія K_4O, получающаяся при дѣйствіи влажнаго воздуха на большую поверхность металлическаго калія. При нагрѣваніи окиси калія, K_2O, въ атмосферѣ водорода (H) выдѣляется металлическій калій:

$$K_2O + H = KHO + K.$$

Этотъ опытъ объясняется тѣмъ, что KHO есть наиболѣе прочное (больше тепла выдѣляетъ при соединеніи) тѣло; дѣйствительно, возможность этой реакціи видна изъ термическихъ данныхъ этого уравненія. Окись калія есть твердое аморфное тѣло бѣлаго цвѣта, плавится при красно-каливномъ жарѣ и даже при высокой температурѣ улетучивается.

K_2O_2 — желтаго цвѣта, K_4O — фіолетоваго. Всѣ упомянутыя соединенія К съ О энергично соединяются съ водой, образуя гидраты. Сами же калія соотвѣтствуютъ только K_2O.

Гидратъ окиси калія KHO

Самое важное соединеніе калія есть гидратъ окиси калія — KHO или, такъ называемое, ѣдкое кали. Для получе-

нія его обыкновенно дѣйствуютъ на углекислый калій (поташъ) гашеной известью $Ca(HO)_2$. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: берутъ слабый растворъ поташа (на 1г. K_2CO_3 ..... 10-12г. H_2O), нагрѣваютъ его до кипѣнія въ чугунномъ или желѣзномъ котлѣ и, продолжая кипятить, прибавляютъ мало помалу известь (гашеную) до тѣхъ поръ, пока вся угольная кислота поташа не выдѣлится въ видѣ $CaCO_3$. Реакція идетъ по уравненію:

$$K_2CO_3 + Ca(HO)_2 = 2KHO + CaCO_3.$$

Въ осадкѣ получается $CaCO_3$, а ѣдкое кали остается въ растворѣ. По мѣрѣ примѣшанія $Ca(HO)_2$ дѣлаютъ пробы кислотой или же можно прямо вычислить нужное количество $Ca(HO)_2$; и берутъ его обыкновенно въ небольшомъ избыткѣ, чтобы быть увѣренными въ полномъ переведеніи K_2CO_3 въ ѣдкое кали. Послѣ прибавленія надлежащаго количества $Ca(HO)_2$, раствору даютъ отстояться, сливаютъ свѣтлую жидкость и кипятятъ её въ серебряныхъ сосудахъ. Послѣ испаренія воды жидкую массу отливаютъ въ палочки. Ѣдкое кали KHO, изъ котораго удалена вода, представляетъ собою послѣ застыванія бѣлую кристаллическую массу, притягивающую на воздухѣ влагу и углекислоту, расплываясь въ поташъ (K_2CO_3). При нагрѣваніи KHO плавится и улетучивается. Въ водѣ растворимъ почти во всѣхъ отношеніяхъ. Главную подмѣсь продажнаго ѣдкаго кали составляютъ кремнеземъ, сѣрно- и углекислыя соли. Такъ какъ онѣ нерастворимы въ спи-

ртъ, а КНО растворимо, то щелочи изъ растворенія въ спиртѣ, отстаиванія раствора и испаренія.

КНО—вещество весьма ѣдкое, разрушающимъ образомъ дѣйствующее на органическія тѣла; оно разрушаетъ эпидермъ кожи и клѣтчатку, почему можно фильтровать только жидкіе растворы щелочи.

Соединенія Калія съ группой галоидовъ.

Съ галоидами калій даетъ рядъ соединеній: KCl, KBr, KJ, KFl. Кромѣ того извѣстны соединенія калія съ группой CN, а именно KCN. Всѣ эти соединенія легко растворимы въ водѣ, кристаллизуются въ одинаковыхъ формахъ правильной системы (въ кубахъ).

Хлористый калій, KCl, искусственно не получается, а добывается въ Ст. ассфуртскихъ залежахъ [гдѣ онъ находится въ видѣ минерала сильвина, а также въ видѣ двойной соли хлористаго калія и хлористаго магнія. ($KCl.MgCl_2+6H_2O$), назыв. карналитомъ], какъ въ чистомъ видѣ, такъ и въ смѣси съ NaCl; при чемъ отдѣленіе его отъ NaCl основывается на увеличеніи растворимости KCl съ повышеніемъ температуры воды, тогда какъ для NaCl растворимость при измѣненіи температуры почти не измѣняется.

Бромистый калій, KBr, употребляется въ медицинѣ для успокоенія нервной системы; получается насыщеніемъ ѣдкаго кали бромной водой и при этомъ рядомъ съ бромистымъ каліемъ замѣчается образованіе бромноватаго-

кислаго калія.

Іодистый калій, KJ употребляется въ медицынѣ, а также и въ фотографіи. KJ получается въ чистомъ видѣ при смѣшеніи растворовъ іодистаго водорода и ѣдкаго кали до насыщенія. Приготовляютъ KJ растираніемъ іода съ желѣзными опилками и обработкой этой смѣси поташемъ K_2CO_3, причемъ осаждается углежелѣзистая соль $FeCO_3$, а KJ остается въ растворѣ.

Фтористый калій, KFl, получается насыщеніемъ фтористоводородной кислоты ѣдкимъ кали.

Синеродистый калій, KCN, получается насыщеніемъ синильной кислоты ѣдкимъ кали; также употребляютъ для этой цѣли желтую кровяную соль $4KCy \cdot FeCy_2$, которая при прокаливаніи разлагается на плавящійся KCy и неплавящійся $FeCy_2$; KCy сливаютъ съ осадка; KCN легко окисляется въ циановокислый калій KCNO. Синеродистый калій растворимъ въ водѣ съ щелочной реакціей, но растворъ не проченъ и разлагается, образуя муравьино-калієвую соль и выдѣляя амміакъ.

Сѣрнокалієвая соль, K_2SO_4, готовится изъ KCl обработкой его H_2SO_4, а также, какъ побочный продуктъ, при многихъ реакціяхъ. Довольно трудно растворяется въ водѣ (10г. H_2O на 1г); кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды въ шестигранныхъ призмахъ. Въ техникѣ чаще употребляется кислая сѣрнокалієвая соль, $KHSO_4$, получающаяся легко при нагрѣваніи

кристаллов средней соли съ сѣрной кислотой; кристаллизуется въ таблицахъ.

Азотно-калиевая соль, KNO_3 - селитра есть наиболѣе важное соединенiе калiя, она съ давнихъ поръ готовилась, да и теперь готовится, въ селитрянницахъ.

Этотъ способъ полученiя разсматривался уже при описанiи способовъ добыванiя азотной кислоты, такъ что мы только напомнимъ его въ краткихъ словахъ. Вещества, содержащiя азотъ, смѣшиваютъ съ известью и хворостомъ (для рыхлости массы), обливаютъ жидкими экскрементами и оставляютъ лежать въ теченiи продолжительнаго срока, отъ времени до времени перемѣшивая массу для равномѣрности гнiенiя по всей массѣ; затѣмъ её выщелачиваютъ водой и къ раствору прибавляютъ поташъ.

Теперь же, со времени разработки Ст. ассфуртскихъ залежей, большинство KNO_3 готовятъ изъ чилiйской селитры, $NaNO_3$, смѣшивая крѣпкiй растворъ послѣдней съ KCl; по закону Бертолета, получается $NaCl$ и KNO_3, растворъ этихъ солей выпариваютъ и при охлажденiи селитра выдѣляется въ кристаллахъ, имѣющихъ форму призмъ или иглъ, всегда испещренныхъ полосками. На практикѣ KNO_3 въ смѣси съ сѣрой и углемъ употребляется для приготовленiя пороха, причемъ смѣсь составляется приблизительно въ слѣдующей пропорцiи: KNO_3 - 75 частей; S - 12 час;

С — 13г. на 100; она не можетъ быть замѣнена здѣсь натровой селитрой вслѣдствіе гигроскопичности послѣдней. KNO_2 — азотистокислый калій получается сплавленіемъ селитры со свинцомъ (1г. KNO_3 и 2г. Pb), сплавленная селитра при дальнѣйшемъ повышеніи температуры выдѣляетъ кислородъ, который и соединяется съ Pb, такъ что, ведя реакцію осторожно, можно всю селитру перевести въ KNO_2. Собственно говоря, KNO_2 можно получить при плавленіи чистой селитры, но при этомъ трудно получить чистую азотисто-калиевую соль, а всегда почти съ примѣсью KNO. KNO_2 легко расплывается на воздухѣ.

Углекалиевая соль, K_2CO_3, поташъ, получается изъ золы наземныхъ растеній. Зола подвергается систематическому выщелачиванію*). Насыщенный такимъ образомъ растворъ выпариваютъ и прокаливаютъ, послѣ чего получается бѣлая масса, которая и называется въ продажѣ поташемъ, но такой поташъ содержитъ только около 60% K_2CO_3. Примѣсь составляютъ

---

*) Устраиваютъ нѣсколько сообщающихся сосудовъ, которые до 1/4 наполняютъ золой; въ первый изъ нихъ наливаютъ воды и перемѣшиваютъ, даютъ отстояться и растворъ переливаютъ во второй, а первый заполняютъ снова чистой водой; изъ второго послѣ перемѣшиванія и отстаиванія переливаютъ въ третій, во вто-

преимущественно кремнекислыя соединенія калія, затѣмъ K_2SO_4 и KCl. Чтобы получить болѣе чистый поташъ, его еще разъ растворяютъ въ малымъ количествѣ воды (примѣси, болѣе трудно растворимыя, частью останутся въ осадкѣ); растворъ выпариваютъ и получаютъ поташъ, извѣстный въ продажѣ подъ именемъ перлаша. Вполнѣ чистый K_2CO_3 получается прокаливаніемъ безъ доступа воздуха виннаго камня; сплавленную массу выщелачиваютъ водой и K_2CO_3 выкристаллизовываютъ изъ раствора. Болѣе чистый поташъ можно получить прокаливаніемъ кислой соли $KHCO_3$, которая получается пропусканіемъ черезъ крѣпкій растворъ поташа углекислаго газа. При прокаливаніи изъ кислой соли выдѣляется вода и CO_2. K_2CO_3 - гигроскопична и весьма хорошо растворяется въ водѣ; въ спиртѣ же не растворяется. Употребляется для обезвоживанія, особенно спиртовъ. При прокаливаніи до красного каленія K_2CO_3 плавится и улетучивается не разлагаясь

Кремнекислое кали — растворимое стекло**), получаемое поступаетъ опять растворъ изъ 1го, куда наливаютъ снова воды, и т.д. до полнаго истощенія золы.

**) Обыкновенное стекло есть соль, соотвѣтствующая кремнезему, какъ кислотѣ и образованная щелочно-земельными основаніями; оно въ водѣ нерастворимо, что обусловливается присутствіемъ щелочно-земель-

ется при растворенiи аморфнаго кремнезема въ щелочахъ; оно въ кристаллахъ не было получено, а является въ видѣ аморфной стекловидной массы, отчасти растворимой въ водѣ. Растворимое стекло имѣетъ на практикѣ разнообразное примѣненiе: имъ пропитываютъ горючiе матеріалы, отчего послѣднiе становятся почти несгараемыми, пропитываютъ также известь, причемъ она переводится въ соединенiе, подобное гидравлическому цементу; затѣмъ можно указать на употребленiе растворимаго стекла въ ситцепечатаніи и т.д.

Московское высшее техническое училище. Библиотека

Соединенiя Калiя съ сѣрой.

Сѣроводородистый калій, KSH, или сульфогидратъ калiя получается пропусканiемъ сѣрнистаго водорода H_2S, въ растворъ ѣдкаго кали, KHO:

$$KHO + H_2S = KSH + H_2O.$$

Выпаривая растворъ, получимъ KSH въ кристаллахъ въ видѣ бѣлой массы. Если къ раствору еще прибавить KHO, то получается K_2S:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Кромѣ K_2S извѣстны еще такiя соединенiя калiя съ

ными основаніями. Растворимое же стекло, образуясь только изъ кремнезема и щелочныхъ металловъ, обладаетъ иными свойствами и между прочимъ растворимо въ водѣ.

серой: K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5, получаемыя сплавленіемъ K_2SO_4 съ серой и носящія названіе, вслѣдствіе сходства ихъ внѣшняго вида съ печенью,— сѣрной печени. Они расплываются на воздухѣ, причемъ издаютъ запахъ сѣроводорода. Изъ наиболѣе нерастворимыхъ солей калія укажемъ на $C_4H_5KO_6$—кислый винокислый калій, $KClO_4$; хлорнокислый калій и двойную соль хлористой платины $PtCl_4$ и KCl: $PtCl_4 \cdot 2KCl$—хлороплатинкатъ калія въ видѣ желтаго осадка, мало растворимаго въ холодной водѣ и совсѣмъ не растворимаго въ спиртѣ; даже кремнефтористо водородный калій K_2SiFl_6 совсѣмъ въ водѣ не растворяется; въ качественномъ анализѣ этотъ реактивъ не удобенъ, такъ какъ получается прозрачный мало замѣтный студенистый осадокъ.

Соли калія окрашиваютъ безцвѣтное пламя въ фіолетовый цвѣтъ; спектръ такого пламени характеризуется красной и фіолетовой линіями, находящимися другъ отъ друга на весьма значительномъ разстояніи.

Натрій (Na=23)

—Натрій въ природѣ весьма распространенъ и встрѣчается преимущественно въ видѣ поваренной соли-$NaCl$. Металлическій натрій получается, подобно калію, прокаливаніемъ тѣсной смѣси соды съ углемъ въ желѣзныхъ ретортахъ и собирается въ пріемникѣ подъ нефт-

тою (вещество, не содержащее кислорода), для предохраненія его отъ окисленія. Полученіе металлическаго натрія не представляетъ такихъ затрудненій, какія встрѣчаются при приготовленіи K, такъ какъ во-первыхъ температура возстановленія Na_2CO_3 ниже сравнительно съ возстановленіемъ K_2CO_3, а во-вторыхъ, металлическій Na трудно соединяется съ CO и слѣдовательно не представляетъ особенныхъ опасностей взрыва. Чистый металлическій Na представляетъ блестящій серебро-бѣлый металлъ, мягкій, какъ воскъ, при обыкновенной температурѣ, въ свѣжемъ разрѣзѣ онъ быстро покрывается слоемъ водной окиси NaHO и потому тускнѣетъ; по внѣшнему виду и свойствамъ весьма подобенъ калію; уд. вѣсъ его = 0,98; плавится весьма легко при 95°, а при температурѣ, близкой красно-каменному жару, улетучивается, образуя безцвѣтные пары. Воду натрій разлагаетъ при обыкновенной температурѣ, но энергія разложенія меньше, чѣмъ у K, такъ что Na при этомъ не загорается, а весьма быстро двигается по водѣ въ видѣ шарика; если же его остановить и удерживать на одномъ мѣстѣ, то происходитъ воспламененіе.

Соединенія натрія съ кислородомъ.

Съ кислородомъ Na образуетъ три степени соединенія: (недокись Na_4O - сѣрое воспламеняющееся вещество), перекись Na_2O_2 - желтовато-зеленое вещество, получа-

ющееся аналогично съ соотвѣтственнымъ соединеніемъ K; окись Na_2O - бѣлое тѣло, которому соотвѣтствуютъ образуемыя натріемъ соли; въ струѣ водорода Na_2O даетъ металлическій Na. Всѣ три окисла съ водою даютъ ѣдкій натръ, но только Na_2O при этомъ прямо превращается въ гидратъ, другіе же окислы выдѣляютъ водородъ, или кислородъ.

Ѣдкій натръ, NaOH, получается совершенно подобно KOH: берутъ разжиженный, обыкновенно не болѣе, какъ десяти-процентный, растворъ соды и кипятятъ съ гидратомъ окиси кальція, причемъ $CaCO_3$ получается въ осадкѣ, а NaOH въ растворѣ, который сливаютъ, очищаютъ выпариваніемъ, освобождаютъ отъ воды и отливаютъ въ палочки или куски. NaOH притягиваетъ изъ воздуха влагу и CO_2, расплываясь въ Na_2CO_3, но потомъ высыхаетъ, такъ какъ это вещество не гигроскопично.

Ѣдкій натръ на практикѣ получается, какъ побочный продуктъ при приготовленіи соды по способу Леблана. Ѣдкій натръ послѣ испаренія раствора и сплавленія представляетъ бѣлую массу волокнисто-кристаллическаго строенія, довольно сходную съ ѣдкимъ кали; на воздухѣ сырѣетъ и съ сильнымъ шипѣваніемъ растворяется въ водѣ.

Изъ солей Na, какъ мы уже знаемъ тѣми, самой распространенной является каменная или поваренная

соль NaCl. Она находится въ природѣ въ видѣ залежной каменной соли во многихъ мѣстностяхъ, какъ то: Стассфуртъ въ Пруссіи, въ Великобр. и въ Австріи, Кордовѣ въ Испаніи и у насъ въ Илецкой Защитѣ въ Оренбургской губерніи, а также на юго-востокѣ отъ Каспійскаго моря въ, такъ называемыхъ, солончакахъ. Кромѣ того поваренную соль добываютъ испареніемъ соленыхъ водъ морей (морская вода содержитъ отъ 2 до 3% NaCl) и нѣкоторыхъ озеръ. Это испареніе производится различными способами, смотря по удобствамъ, которыя представляютъ мѣстныя климатическія и географическія условія; во всякомъ случаѣ первоначальное извлеченіе воды стараются производить безъ помощи огня. Въ жаркихъ странахъ испаряютъ воду изъ бассейновъ, пользуясь естественнымъ тепломъ, въ холодныхъ же удаляютъ воду помощью вымораживанія и удаленія образующагося льда; только тогда, когда растворъ соли достаточно сгущенъ, ей подвергаютъ выпариванію въ котлахъ на огнѣ. При извѣстной крѣпости выпариваемаго раствора NaCl будетъ выкристаллизовываться въ чистомъ видѣ. Это происходитъ, во первыхъ, вслѣдствіе большого его содержанія сравнительно съ другими солями, а во-вторыхъ, выкристаллизовыванію значительно способствуетъ, незначительное измѣненіе растворимости NaCl при

измѣненіи температуры растворителя (въ 100 г. H_2O при 0°-36 г. NaCl, а при 100°-39 г.) Остающійся послѣ выкристаллизовыванія чистой поваренной соли, NaCl растворъ содержитъ остатокъ NaCl, нѣкоторыя соли кальція, магнія, калія и т.д. и называется маточнымъ разсоломъ; маточный разсолъ утилизируется для другихъ цѣлей, какъ то: для полученія брома, K и т.д.

Хлористый натрій кристаллизуется въ кубахъ и если кристаллизація производится при обыкновенной или нѣсколько высшей температурѣ, то NaCl кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды; но если кристаллы образуются при низкой температурѣ (ниже 0°), то они могутъ содержать кристаллизаціонную воду, которая, при повышеніи температуры до обыкновенной снова теряютъ. И когда при испареніи растворовъ образуются ростки кубиковъ соли въ видѣ полыхъ четырехгранныхъ пирамидъ; въ спиртѣ NaCl почти совсѣмъ нерастворима.

Равнымъ образомъ натрій даетъ соединенія съ бромомъ и іодомъ. NaBr и NaJ; на практикѣ также употребляютъ хлорноватокислый натрій: $NaClO_3$.

Удѣльный вѣсъ кристалловъ поваренной соли = 2,13.

Хлористый натрій при накаливаніи распрескивается, такъ какъ въ немъ содержится вода.

Сѣрнокислый натръ или глауберова соль, Na_2SO_4, находится въ природѣ въ видѣ каменной

сѣрно-натровой соли; извѣстны залежи ея близъ Аранжуэца и Мадрида въ Испаніи, а также у насъ на Кавказѣ. Искусственно получается дѣйствіемъ сѣрной кислоты на каменную соль:

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

Она употребляется въ стеклянномъ производствѣ, какъ матеріалъ, доставляющій стеклу натръ; но наибольшая ея часть идетъ для приготовленія соды; въ медицинѣ употребляется, какъ слабительное. Въ водѣ Na_2SO_4 довольно легко растворяется, причемъ съ измѣненіемъ температуры растворимость ея значительно измѣняется; такъ, при повышеніи до 33° растворимость Na_2SO_4 постепенно увеличивается (при 0° въ 100 ч. H_2O — 4,5; при 17,9° — 16,3; при 33° — 50,3); при дальнѣйшемъ же нагрѣваніи растворимость ея будетъ уменьшаться. Это явленіе объясняютъ тѣмъ, что при 33° сѣрнонатровая соль, кристаллизующаяся съ 10 ч. воды, начинаетъ диссоціировать, причемъ съ повышеніемъ температуры она даетъ въ растворѣ теряетъ постепенно воду и выкристаллизовывается только съ одной частицей воды; такая соль уже значительно меньше растворима въ водѣ. На воздухѣ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ вывѣтривается, теряя девять частей воды; извѣстна ея кислая соль: $NaHSO_4$.

Сѣрнистокислый натръ, Na_2SO_3, и кислая сѣрни-

стокислая $NaHSO_3$ легче кристаллизуются, чѣмъ соотвѣтственныя соли калія, прочтые изъ и на воздухѣ не вывѣтриваются.

Азотнонатровая соль или чилійская селитра, $NaNO_3$, находится въ Чили въ большихъ залежахъ; кристаллизуется въ короткихъ ромбоэдрахъ, похожихъ на кубъ, почему и называется неправильно кубической селитрой; она легко растворима въ водѣ и гигроскопична, вслѣдствіе чего не употребляется прямо при приготовленіи пороха, а перерабатывается въ калійную селитру, KNO_3, для различныхъ цѣлей.

Угленатровая соль или сода, Na_2CO_3, готовится изъ $NaCl$. Самый распространенный способъ приготовленія соды — способъ, открытый въ 1808 году французскимъ докторомъ Лебланомъ.

Для полученія соды по этому способу сперва переводятъ $NaCl$ въ Na_2SO_4 дѣйствіемъ на первую сѣрной кислотой, причемъ, какъ побочный продуктъ, получается цѣнный матеріалъ — соляная кислота.

Полученную Na_2SO_4 высушиваютъ, смѣшиваютъ съ углемъ и углеизвестковой солью и подвергаютъ сильному прокаливанію. При этомъ происходитъ слѣдующая реакція: сперва сѣрнонатровая соль съ углемъ раскисляется, образуя сѣрнистый натрій и углекислый газъ, что можетъ быть выражено ур-ніемъ:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2;$$

полученный сѣрнистый натрій, Na_2S, вступаетъ въ двойное разложеніе совзятой углекислой солью и даетъ сѣрнистый кальцій и соду:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Если бы реакція шла только по написанному ур-ію, то CaS было бы трудно отдѣлить отъ соды, такъ какъ онъ тоже растворимъ въ водѣ, но на дѣлѣ процессъ происходитъ гораздо сложнѣе. Дѣло въ томъ, что при этомъ вслѣдствіи сильнаго нагрѣванія происходитъ разложеніе избытка $CaCO_3$ на углекислый газъ и окись кальція, которая тотчасъ же соединяется съ CaS и, вѣроятно, даетъ двойную соль, такъ называемый содовый остатокъ, въ водѣ нерастворимый.

Существуетъ эмпирическій признакъ конца реакціи, именно - появленіе синихъ огоньковъ, которые указываютъ на присутствіе окиси углерода, образующейся вѣроятно возстановленіемъ углемъ углекислаго газа, получающагося, какъ мы говорили, при разложеніи $CaCO_3$.

Замѣчено, что если прибавить значительный избытокъ угля, то послѣдній способствуетъ переходу $CaCO_3$ въ окись кальція; при выщелачиваніи окись кальція переходитъ въ гидратъ окиси кальція, который, дѣйствуя на соду, даетъ $NaOH$; такъ что мы по-

и тратится на расу съ Na_2CO_3 еще NaOH, отъ котораго сода отдѣляется выкристаллизовываніемъ.

Особенное значеніе начинаетъ пріобрѣтать другой способъ полученія соды, основанный главнымъ образомъ на законѣ Бертолета, разработанный Солвеемъ и другими учеными и называемый амміачнымъ. Если въ насыщенный растворъ NaCl ввести аммiакъ и избытокъ CO_2, то сперва образуется кислая углекислая соль $(NH_4)HCO_3$, которая съ NaCl реагируетъ по уравненію:

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

$NaHCO_3$, какъ продуктъ наименѣе растворимый, будетъ получаться въ осадкѣ, а NH_4Cl - въ растворѣ; $NaHCO_3$ прокаливаніемъ переводится въ среднюю соль. Маточный разсолъ, содержащій NH_4Cl, обработывается известковымъ молокомъ, и вытѣсненный NH_3 опять идетъ на насыщеніе новаго количества NaCl; точно также утилизируется выдѣляющійся, при накаливаніи $NaHCO_3$, углекислый ангидридъ и слѣдовательно, которые необходимые для полученія соды продукты не отбрасываются, а снова идутъ на производство, совершая такимъ образомъ круговоротъ.

Этотъ способъ мало по малу вытѣсняетъ способъ Леблана и имѣетъ передъ нимъ нѣсколько важныхъ преимуществъ: онъ требуетъ меньше затраты топлива, не даетъ трудно утилизируемаго и неудобо-

наго отбраса и обходится безъ предварительнаго участія цѣнной сѣрной кислоты; но за то, при добываніи соды по способу Леблана, какъ побочный продуктъ, получается цѣнная соляная кислота; поэтому этотъ способъ на практикѣ пока чаще употребляется. Na_2CO_3 въ водѣ легко растворима и, подобно Na_2SO_4, показываетъ аналогію при раствореніи, но только выраженную въ менѣе рѣзкой формѣ; кристаллизуется она съ различнымъ количествомъ кристаллизаціонной воды. При обыкновенной температурѣ изъ растворовъ выкристаллизовывается сода съ 10 ч. H_2O; около 50°.— съ 7 ч. H_2O, а при 100°-съ 1 ч. H_2O. На воздухѣ $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ вывѣтривается, теряя воду.

Кислая или дву-углекатровая соль $NaHCO_3$, образуется изъ средней соли насыщеніемъ ея раствора углекислымъ газомъ; она кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды, въ водѣ труднѣе растворима, чѣмъ средняя соль; отличается кромѣ того своей малой прочностью, даже при обыкновенной температурѣ, во влажномъ воздухѣ теряетъ CO_2 и переходитъ въ среднюю соль, если помѣстить въ атмосферу CO_2, то кристаллы расплываются.

Всѣ соли натрія, точно также, какъ и калія легко растворимы въ водѣ, одна пирофосфорная трудно растворима.

Рубидій и Цезій (Rb=85,2; Cs=132,6)

Рубидій и Цезій были открыты Бунзеномъ посредствомъ спектральнаго анализа. Рубидій обыкновенно сопровождаетъ встрѣчающіяся на земной поверхности соли калія; въ морской водѣ онъ, повидимому, не сопровождаетъ ихъ. Спектръ Rb отличается отъ спектра калія тѣмъ, что красная линія лежитъ нѣсколько дальше отъ конца спектра и нѣтъ сплошного спектра между красной и фіолетовой линіями. Въ немногихъ случаяхъ цезій не сопровождается рубидіемъ; въ одномъ гранитѣ съ острова Эльбы заключается очень рѣдкій минералъ — поллуксъ, который содержитъ до 30% окиси цезія, тогда какъ рубидія тамъ не нашли.

Металлическій рубидій полученъ въ чистомъ видѣ и представляетъ легкій металлъ; цезій же въ чистомъ видѣ не полученъ, такъ какъ онъ энергично удерживается въ соединеніяхъ, но предполагаютъ, что онъ жидкость на томъ основаніи, что уже рубидій плавится при низкихъ температурахъ. Для калія хлороплатинатъ его мало растворимъ; рубидія же и въ особенности цезія почти не растворимъ и это даетъ возможность отдѣлять эти металлы отъ калія и натрія.

Литій (Li=7)

Литій довольно распространенъ въ природѣ и нахо-

дится въ природѣ въ нѣкоторыхъ минералахъ, между прочимъ въ лепидолитѣ содержитъ около 3% окиси лития; кромѣ того присутствіе его обнаруживали въ золѣ нѣкоторыхъ растеній, которыя извлекаютъ литій изъ земли. Если внести табакъ въ пламя горѣлки Бунзена, то спектральный анализъ пламени покажетъ присутствіе Li, по характернымъ линіямъ. Металлическій литій добывается изъ хлористаго лития электролизомъ. Для этой цѣли хлористый металлъ расплавляютъ и опускаютъ въ расплавленную массу электроды сильной гальванической батареи; на отрицательномъ электродѣ (углѣ) замѣчается образованіе шариковъ металлическаго лития. Литій отличается замѣчательною легкостью, уд вѣсъ его = 0,56 Воду Li разлагаетъ весьма энергично; по своимъ свойствамъ весьма сходенъ съ Na и только нѣкоторыми солями отличается отъ него, приближаясь къ Ba и Sr, напр. углекислыя и фосфорнокислыя соли его въ водѣ мало растворимы.

Аммоній.

Разсматривая щелочные металлы, слѣдуетъ обратить вниманіе также на такъ называемый аммоній, группу NH_4, который во многомъ весьма сходенъ со щелочными металлами; поэтому его

относятъ къ нимъ. Въ отдѣльномъ (чистомъ) видѣ NH_4 не полученъ, по причинѣ легкой разлагаемости на аммiакъ и свободный водородъ: $NH_4 = NH_3 + H$; но въ видѣ амальгамы онъ нѣкоторое время сохраняется, представляя пузыреватую массу. Для этой цѣли амальгаму натрія обливаютъ крѣпкимъ раствором нашатыря, NH_4Cl, при чемъ NH_4 замѣщаетъ Na, образуя аммонiйную амальгаму и выдѣляя Na въ видѣ NaCl; при этой реакціи выдѣляется нѣкоторое количество водорода, котораго выдѣляется тѣмъ меньше, чѣмъ ниже температура. Водный растворъ аммiака реагируетъ, какъ бы гидратъ окисного соединенія аммонія — NH_4OH, но на самомъ дѣлѣ такого соединенія неизвѣстно, такъ какъ оно тотчасъ разлагается на NH_3 и H_2O. Источниками аммонія служатъ аммiакъ, получаемый, какъ побочный продуктъ, при полученіи свѣтильнаго газа.

Разсмотримъ нѣкоторыя важныя соли аммонія.

Хлористый аммоній, нашатырь,

NH_4Cl получался въ древнія времена жителями африканскаго оазиса*) переработкой верблюжьяго навоза; теперь же добываніе NH_4Cl производится исключительно изъ газовыхъ водъ, насыщая ихъ соляной кислотой и испареніемъ; образуемый продуктъ еще весьма нечистъ, почему, для очищенія его подвергаютъ

*) Въ упомянутомъ оазисѣ стоялъ храмъ Юпитера

возгонкѣ и получаютъ въ видѣ стеклянной кристаллической массы, состоящей изъ правильныхъ изломовъ (состоитъ какъ бы изъ призмочекъ, хотя кристаллизуется въ октаэдрахъ) и въ такомъ видѣ нашатырь поступаетъ въ продажу. Онъ легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды; при нагрѣваніи, не плавясь, перегоняется, отчасти диссоціируя. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи (при 150°) онъ разлагается на HCl и NH_3, что доказывается измѣненіемъ плотности паровъ; при 150° она равна какъ разъ $\frac{1}{2}$ частичнаго вѣса. Можно прямо доказать диссоціацію, даже уже при температурѣ кипѣнія воды. Дѣйствительно, при кипяченіи въ ретортѣ воднаго раствора NH_4Cl, мы можемъ замѣтить въ ретортѣ явно кислую реакцію, что указываетъ на содержаніе выпавшей изъ нашатыря HCl, а въ пріемникѣ - щелочную отъ присутствія летучеулетучивающагося амміака.

Изъ другихъ солей аммонія можемъ указать на сѣрнокислый аммоній, $(NH_4)_2SO_4$, получающійся насыщеніемъ сѣрной кислоты амміакомъ; эта соль не особенно хорошо растворима въ водѣ, при нагрѣваніи разлагается на NH_3, N, воду и выдѣляетъ сѣрнисто-кислую аммиачную соль, NH_4HSO_3. Аммиакъ и полагаютъ, что благодаря этому произошло названіе „аммонійныхъ солей"

кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды.

Азотнокислый аммоній, NH_4NO_3, и **азотистокислый аммоній**, NH_4NO_2; обѣ эти соли замѣчательны по своему разложенію при нагрѣваніи; онѣ выдѣляютъ всю воду:

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O,$$

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Углекислый аммоній, $(NH_4)_2CO_3$, получается перегонкой нашатыря NH_4Cl съ $CaCO_3$, причемъ въ пріемникѣ образуется бѣлая кристаллическая масса углекислаго аммонія.

Составъ продажнаго углекислаго аммонія представляетъ изъ себя, какъ бы середину между средней $(NH_4)_2CO_3$ и кислой $(NH_4)HCO_3$ солями и называется полуторнокислымъ аммоніемъ, $(NH_4)_2CO_3 \cdot (NH_4)HCO_3$; дѣло въ томъ, что продажная соль содержитъ смѣсь кислаго углекислаго аммонія съ карбаминной солью аммонія $CO{-}^{NH_2}_{ONH_4}$; оно такъ и должно быть, такъ какъ если берутся нашатырь и сухой мѣлъ, то при этихъ условіяхъ происходитъ выдѣленіе изъ $CaCO_3$ углекислаго газа, а изъ NH_4Cl — амміака, которые при взаимодѣйствіи и образуютъ амміачную соль карбаминовой кислоты, $CO{-}^{NH_2}_{ONH_4}$; кислой же соли при этомъ не образуется; и обыкновенно мѣлъ содержитъ нѣкоторое количество воды, присутствіе которой и обусловливаетъ образова-

ніе кислой соли, такъ что въ концѣ концовъ обыкновенно имѣютъ смѣсь изъ карбоминокислаго аммонія и кислой углеаміачной соли.

Что касается средней и кислой солей, то они могутъ переходить одна въ другую, смотра по условіямъ. Средняя соль въ сухомъ видѣ постепенно теряетъ аміакъ и переходитъ въ кислую, въ водномъ же растворѣ болѣе прочной оказывается средняя соль.

Сѣрнистый аммоній, $(NH_4)_2S$, образуется въ кристаллахъ, если при низкой температурѣ пропускать сѣрнистый водородъ въ сосудъ, наполненной сухимъ аміакомъ:

$$4NH_3 + 2H_2S = 2(NH_4)_2S.$$

Онъ представляетъ изъ себя безцвѣтное, весьма непрочное, летучее кристаллическое вещество, непріятнаго запаха и довольно сильно ядовитое. Въ водѣ $(NH_4)_2S$ растворяется и даетъ безцвѣтную жидкость, въ которой, по всей вѣроятности, заключается аміакъ и кислая сульфосоль сѣрнистоводородный аммоній $(NH_4)HS$, но такая безцвѣтная жидкость получается лишь при отсутствіи кислорода воздуха, такъ какъ въ присутствіи его $(NH_4)_2S$ поглощаетъ кислородъ и даетъ желтую жидкость (вслѣдствіе разложенія части сѣроводорода на воду и сѣру, растворяющуюся въ аміакѣ), причемъ об-

разуются сульфаты, которые обыкновенно и употребляются въ лабораторной практикѣ.

Щелочно-земельная группа.

Къ металламъ этой группы принадлежатъ: барій (Ba=137), стронцій (Sr=87), кальцій (Ca=40) и магній (Mg=24).

Хотя по системѣ Менделѣева къ этой группѣ металловъ причисляется кромѣ упомянутыхъ еще цинкъ, кадмій и ртуть, но, если взять совокупность свойствъ многихъ соединеній этихъ трехъ металловъ, то оказывается, что удобнѣе отнести ихъ къ другимъ группамъ.

Группа эта названа щелочно-земельной потому что съ одной стороны металлы, составляющіе эту группу, по энергіи приближаются къ щелочнымъ металламъ и гидраты ихъ имѣютъ щелочно-основной характеръ, а съ другой стороны — большинство соединеній ихъ имѣютъ земистый видъ и входятъ въ составъ земной поверхности.

Металлы этой группы двухатомны и ихъ нормальныя соединенія съ кислородомъ соотвѣтствуютъ типу RO. Соотвѣтственно величинѣ атомныхъ вѣсовъ этихъ металловъ мы замѣчаемъ нѣкоторую послѣдовательность въ свойствахъ ихъ солей и гидратовъ; такъ напр., если мы возьмемъ

ихъ сѣрнокислыя соединенія, то окажется, что наименѣе растворимыми изъ нихъ являются соединенія Ba; такъ, напр., сѣрнокислый барій, $BaSO_4$, почти вовсе нерастворимъ (1 ч. въ 40000 ч. H_2O), затѣмъ слѣдуетъ сѣрнокислый стронцій, $Sr.SO_4$, нѣсколько лучше растворимый; сѣрнокислый кальцій значительно больше растворимъ въ водѣ. Что же касается магнія, то его сѣрнокислая соль хорошо растворима въ водѣ. Но если мы сопоставимъ гидраты окисей этихъ металловъ, то увидимъ, что ихъ растворимость также послѣдовательно измѣняется съ измѣненіемъ ихъ атомного вѣса, но только обратно, сравнительно съ сѣрнокислыми соединеніями; здѣсь онъ наименѣе растворимымъ является гидратъ окиси магнія, и наиболѣе растворимымъ — гидратъ окиси барія, а стронцій по общему характеру занимаетъ среднее мѣсто между баріемъ и кальціемъ. Если же разсматривать относительную прочность солей этихъ металловъ, то окажется, что наиболѣе прочною, почти вовсе не разложимою, является углебаритовая соль, затѣмъ соли стронція, кальція и наконецъ магнія, котораго углекислыя соли весьма легко распадаются. Относительно хлористыхъ и азотнокислыхъ солей этихъ металловъ можно сказать, что хотя онѣ всѣ и растворимы въ водѣ, но въ степени раст-

воримости и къ замѣчается также нѣкоторая постепенность, какъ и сѣрнокислыхъ солей, только менѣе рѣзко выраженная.

Общій же характеръ этихъ металловъ выражается въ значительной трудности растворенія большинства ихъ соединеній. Самымъ распространеннымъ и извѣстнымъ металломъ этой группы является кальцій и съ него мы начнемъ ихъ описаніе.

Кальцій (Ca=40).

Въ природѣ кальцій встрѣчается въ громадныхъ количествахъ и является самымъ распространеннымъ изъ всѣхъ извѣстныхъ намъ металловъ; соединенія его находятся въ изобиліи всюду, начиная отъ образованія цѣлыхъ наслоеній геологическихъ формацій земли, кончая скелетомъ всѣхъ животныхъ. Металлическій кальцій получается, подобно литію, электролизомъ его хлористаго соединенія; причемъ получается онъ въ видѣ металла желтаго цвѣта, обладающаго значительнымъ блескомъ, который сохраняется въ сухомъ воздухѣ; уд. вѣсъ = 1,58; онъ хорошо разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ и во влажномъ воздухѣ окисляется, хотя не такъ быстро, какъ натрій.

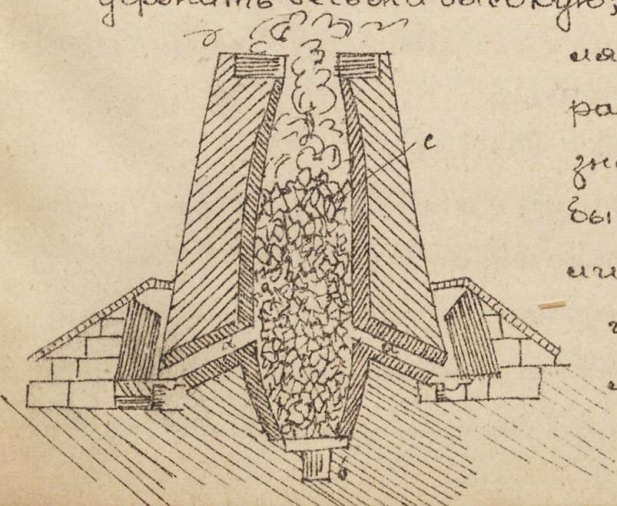
Кислородныя соединенія Кальція.

Кальцій, окисляясь кислородомъ воздуха, образуетъ окись кальція, такъ называемую известь, CaO, вещество известное вещество, употребляемое для многихъ цѣлей. Она въ природѣ въ свободномъ состояніи не встрѣчается, а обыкновенно соединяется съ кремнеземомъ и находится также въ видѣ углекислой (известняки или мраморъ) и сѣрнокислой (гипсъ) соли. Обыкновенно известь добываютъ разложеніемъ нечистыхъ известковыхъ соединеній въ печахъ и мы опишемъ раціональный и употребляющійся способъ добыванія CaO изъ углекислыхъ соединеній.

При накаливаніи $CaCO_3$ разлагается по уравненію:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Если обжиганіе производить въ замкнутомъ пространствѣ, то выдѣляющаяся CO_2 не удаляется, давленіе увеличивается и приходится температуру держать весьма высокую; но если CO_2 свободно удаляется, то температура разложенія можетъ быть значительно понижена и бываетъ даже красно-каленнаго жара. Для обжиганія устраиваютъ каменную печь съ топками (a) съ боку, а золы внизу



для выгребанія обожженнаго CaO (b) и самымъ лицеобразнымъ мѣстомъ обжиганія (c), которое сверху засыпается углекислой известью. Продукты сгоранія свободно удаляются изъ обжигаемой массы черезъ открытое верхнее отверстіе печи. Такія печи дѣйствуютъ непрерывно, ибо снизу можно постоянно выгребать CaO, а сверху засыпать въ печь новую порцію неразложившагося известняку. Полученная послѣ обжиганія известь содержитъ еще нѣсколько кусковъ, которые подвергаются накаливанію, потому что связь частицъ не нарушается (на воздухѣ куски извести распадаются, вслѣдствіе поглощенія воды и углекислоты.)

Примѣненія извести весьма разнообразны и самое большое количество ея идетъ на изготовленіе цементовъ, соединяющихъ кирпичныя и каменныя кладки. Для этой цѣли CaO подвергаютъ дѣйствію воды, какъ говорятъ „гасятъ", причемъ получается гидратъ окиси кальція, называемой гашеной или ѣдкой известью.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

При этой реакціи отдѣляется такъ много тепла, что вода нагрѣвается до кипѣнія. Если воды было взято въ избытокъ, то $Ca(OH)_2$ получается въ видѣ мелкаго аморфнаго порошка, который, будучи разболтанъ въ водѣ, носитъ названіе изве-

стковаго молока, представляющаго изъ себя сильное основаніе. Въ холодной водѣ ѣдкая известь лучше растворима, чѣмъ въ горячей. Для воздушнаго цемента готовятъ гашеную известь въ видѣ густой тѣстообразной массы, наз. известкой, смѣшиваютъ ее съ пескомъ и затѣмъ уже употребляютъ для скрѣпленія кирпичной кладки.

Такая цементная масса при стояніи на воздухѣ претерпѣваетъ значительныя измѣненія, а именно: во-первыхъ часть извести поглощаетъ изъ воздуха CO_2 и превращается въ болѣе твердую углеизвестковую соль, а во-вторыхъ, при долгомъ стояніи на воздухѣ, $(CaOH)_2$ и находящіяся въ видѣ песка кремнеземъ при взаимодѣйствіи образуютъ силикаты, представляющіе собою твердую компактную массу. Еще болѣе условій для затвердѣванія представляетъ гидравлическій цементъ, получающійся при тѣсномъ смѣшеніи и накаливаніи гашеной извести съ глиной. Для затвердѣванія необходимо присутствіе громаднаго количества воды; процессъ затвердѣванія основывается на образованіи химическихъ соединеній между известью, кремнеземомъ, глиноземомъ и водою.

Продажная известь, CaO, не чиста и содержитъ различныя примѣси, поэтому, если желаютъ получить химически чистую известь, то берутъ обы-

обыкновенно бѣлой мраморъ или раковинки мелкихъ морскихъ животныхъ (этотъ вещества состоитъ изъ чистаго $CaCO_3$), прокаливаютъ въ сперва въ горнѣ, а потомъ кладутъ въ тигель, обливаютъ небольшимъ количествомъ воды и вновь сильно прокаливаютъ, что способствуетъ полученію болѣе чистой извести. Весьма большое количества гидрата окиси кальція употребляется для приготовленія бѣлильной извести.

Хлористый кальцій, $CaCl_2$, получается, какъ побочный продуктъ, при многихъ химическихъ производствахъ: напр., при приготовленіи аммиака изъ нашатыря и извести; въ водѣ хорошо растворимъ и весьма гигроскопиченъ. При раствореніи въ водѣ и кристаллизаціи концентрированныхъ водныхъ растворовъ, $CaCl_2$ выкристаллизовывается (въ видѣ большихъ прозрачныхъ шестигранныхъ призмъ) съ 6 ч. H_2O; изъ растворовъ, нагретыхъ до 200°, выдѣляются кристаллы хлористаго кальція съ 2 ч. H_2O и представляютъ пористую массу, которая употребляется для сушенія газовъ. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры и эта послѣдняя кристаллизаціонная вода удаляется, получающаяся соль плавится и въ которая часть съ остаткомъ воды разлагается по уравненію:

$$CaCl_2 + H_2O = 2HCl + CaO.$$

Получающаяся при красномъ каленіи плавящаяся прозрачная масса при остываніи затвердѣваетъ въ полупрозрачную массу кристаллическаго сложенія, способную жадно поглощать влагу, вслѣдствіе чего и употребляется для высушиванія газовъ. При раствореніи кристаллическаго хлористаго кальція ($CaCl_2$) въ водѣ, температура сильно понижается; если же смѣшать еще со снѣгомъ, то понижение температуры дойдетъ до $-50°$.

Фтористый кальцій, $CaFl_2$, въ природѣ встрѣчается въ видѣ минерала, плавиковаго шпата, употреблявшагося уже въ глубокой древности, какъ плавень при выплавкѣ рудъ. Фтористый кальцій въ небольшомъ количествѣ находится въ золѣ растеній, въ костяхъ и главнымъ образомъ въ эмали зубовъ. Нерастворимъ въ водѣ и слабыхъ кислотахъ, кристаллизуется въ правильной системѣ (кубы или октаэдры или же изъ комбинаціи) и обладаетъ весьма характернымъ свойствомъ флуоресцировать при нагрѣваніи. Бромистый и іодистый кальцій сходны съ хлористымъ кальціемъ.

Сѣрнокислый кальцій или сѣрноизвестковая соль, $CaSO_4$, встрѣчается въ природѣ въ двоякомъ видѣ: въ видѣ воднаго соединенія съ двумя паями воды, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; она наиболѣе расп-

ространена и носитъ названіе гипса; и кромѣ того въ видѣ безводной соли $CaSO_4$, называемой ангидридомъ. Гипсъ образуетъ характерные кристаллы одноклиномѣрной системы и представляетъ по вид. нему виду кристаллическую массу; при нагрѣваніи до 110–120° теряетъ кристаллизаціонную воду, но при нагрѣваніи съ водой снова съ ней соединяется и затвердѣваетъ. Если же гипсъ нагрѣть выше 200°, то онъ теряетъ эту способность и присоединяетъ воду весьма медленно, не затвердѣвая. При нагрѣваніи съ углемъ распадается на CaO и SO_2 и кислородъ, который соединяется съ углемъ.

Азотнокислый кальцій, $Ca(NO_3)_2$, прежде употреблялся для полученія калійной селитры, но теперь особаго значенія въ практикѣ не имѣетъ.

Углекислый кальцій, $CaCO_3$, находится въ природѣ въ различныхъ видахъ, какъ то: мѣлъ, мраморъ, известковый шпатъ и т.д.

Мѣлъ представляетъ собою остатокъ раковинъ маленькихъ животныхъ и является продуктомъ довольно чистымъ.

Мраморъ тоже состоитъ изъ углекислаго кальція и представляетъ собою или безцвѣтное твердое вещество, или же бываетъ окрашенъ въ различные цвѣта отъ присутствія окисей желѣза, мѣди или угля и т.д. Наконецъ углекислый кальцій является

въ видѣ кристалловъ въ комбинаціи формъ гексагональной системы — **Известковый шпатъ, исландскій шпатъ** (ромбоэдръ), въ видѣ кристалловъ ромбической системы — **арагонитъ**, и представляетъ собою почти совершенно чистый $CaCO_3$.

Искуственно можно получить $CaCO_3$ дѣйствіемъ углекислаго газа на водный растворъ окиси кальція, въ видѣ аморфнаго осадка, который при кипяченіи воды можетъ перейти въ кристаллическую массу.

Въ чистой водѣ $CaCO_3$ нерастворимъ, но въ присутствіи угольнаго ангидрида растворяется съ образованіемъ кислой соли, чѣмъ собственно и объясняется образованіе накипи въ котлахъ при кипяченіи воды. Дѣло въ томъ, что въ водѣ, содержащей нѣкоторое количество CO_2, часть углекислой извести растворяется, но при нагрѣваніи и выпариваніи воды угольный ангидридъ улетучивается, а слѣдовательно и $CaCO_3$ выпадаетъ изъ раствора, образуя кристаллическую массу, отлѣдающую на стѣнкахъ сосудовъ въ видѣ накипи.

Въ природѣ большое количество $CaCO_3$ образуетъ **сталактиты и сталагмиты**, получающіеся испареніемъ воды, содержащей вслѣдствіе присутствія CO_2 значительное количество углекислаго кальція. Углекислый кальцій встрѣчается постоянно во всѣхъ растеніяхъ и животныхъ; онъ, какъ главная

составная часть, входитъ въ яичную скорлупу, раковины, жемчугъ и кораллы.

Сѣрнистый кальцій, CaS, можно получить возстановленіемъ гипса углемъ при прокаливаніи; онъ растворяется въ водѣ съ образованіемъ сульфогидрата кальція и окиси его. Весьма замѣчательно свойство CaS (также сѣрнистаго стронція и барія) фосфоресцировать, испуская въ темнотѣ довольно яркій свѣтъ. — На основаніи этого приготовляютъ свѣтящіяся краски сплавленіемъ углекислой извести съ сѣрой.

Кремнекислый кальцій, $CaSiO_3$, есть тѣло кристаллическое и довольно тугоплавкое; въ природѣ встрѣчается въ видѣ волластонита.

Барій (Ba=137)

Барій встрѣчается въ природѣ довольно часто въ видѣ сѣрнокислой соли, $BaSO_4$, называемой тяжелымъ шпатомъ; рѣже встрѣчается въ видѣ углекислаго барія, $BaCO_3$, называемаго витеритомъ. Эти два минерала служатъ для добыванія другихъ соединеній барія. Для всѣхъ соединеній барія характерно то, что они отличаются большимъ уд. вѣсомъ, отчего и произошло названіе барія (βαρυς — тяжелый). Природный сѣрнокислый барій служитъ для полученія солей барія; для того его прокаливаютъ съ углемъ, при чемъ онъ возста-

новляется въ сѣрнистый барій, BaS, который обработкой соляной кислотой можно перевести въ хлористый барій и т.д. Металлический барій мало извѣстенъ и получается въ видѣ не плавящагося порошка электролизомъ расплавленнаго хлористаго барія. Для полученія барія существуетъ еще и другой способъ, который состоитъ въ томъ, что на амальгаму натрія дѣйствуютъ горячимъ растворомъ хлористаго барія; получается барієвая амальгама, потому что натрій вытѣсняетъ барій. Для удаленія избытка натрія жидкую амальгаму смѣшиваютъ съ водой и потомъ уже накаливаютъ ей (т.е. барієвую амальгаму) въ струѣ водорода, чтобы удалить всю ртуть. Барій — металлъ свѣтло-желтаго цвѣта; уд. вѣсъ его 3,6.

Съ кислородомъ барій даетъ два соединенія — окись барія, BaO и перекись, BaO_2.

Окись барія, BaO, представляетъ собой некристаллическую массу и получается прокаливаніемъ азотно-кислаго барія.

BaO энергично соединяется съ водой, такъ что служитъ обезвоживающимъ средствомъ; продуктомъ соединенія BaO съ ней является гидратъ окиси барія или ѣдкій баритъ, $Ba(OH)_2$, который растворяется въ водѣ (баритовая вода) и при выпариваніи раствора выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ съ 8 частями кристаллизаціонной воды; при на-

грѣваніи теряетъ кристаллизаціонную воду, но гидратную воду такимъ способомъ отдѣлить нельзя.

Перекись барія, BaO_2, получается при нагрѣваніи окиси барія въ струѣ кислорода до 300-400° и представляетъ бѣлый порошокъ. При раствореніи перекиси барія въ соляной кислотѣ получается перекись водорода и если къ этому раствору прилить баризовой воды, то выдѣляется уже чистая перекись барія.

Сѣрнобаріевая соль, $BaSO_4$, встрѣчается въ природѣ въ ромбическихъ призмахъ, въ видѣ тяжелаго шпата съ уд. вѣсомъ 4,6; искусственно готовится изъ солей барита осажденіемъ изъ сѣрной кислотой; такой осадокъ представляетъ отличную бѣлую краску, такъ какъ $BaSO_4$ очень прочень и не измѣняется отъ вліянія атмосфернаго воздуха; щелочи и слабыя кислоты на нее не дѣйствуютъ.

Хлористый барій, $BaCl_2$, есть первый продуктъ при обработкѣ баритовыхъ рудъ; онъ хорошо растворимъ въ водѣ и кристаллизуется съ 2 частями H_2O, на воздухѣ не расплывается, чѣмъ отличается отъ хлористаго магнія, кальція и стронція; въ безводномъ спиртѣ не растворяется.

Азотнокислый барій, $Ba(NO_3)_2$, довольно трудно растворимъ въ водѣ и кристаллизуется безъ кристаллизаціонной воды; употребляется для приготовленія бенгальскихъ огней,

такъ какъ онъ при горѣніи окрашиваетъ пламя въ зеленый цвѣтъ.

Углебаріева соль, $BaCO_3$, встрѣчается въ видѣ блестящихъ ромбическихъ кристалловъ (витеритъ) и осаждается углекислыми солями изъ растворовъ баріевыхъ солей, въ видѣ мелкаго бѣлаго порошка. При высокомъ жарѣ она плавится, отдавая углекислый ангидридъ.

Стронцій ($Sr=87$)

Стронцій встрѣчается въ природѣ въ видѣ сѣрнокислой соли, которая называется **целестиномъ**; и углекислой — $SrCO_3$, называемой **стронціонитомъ**. Морская вода и нѣкоторые источники содержатъ небольшія количества соединеній стронція. Сѣрнокислый стронцій, подобно сѣрнокислому барію, употребляется для полученія его остальныхъ солей.

Металлическій стронцій можно получать электролизомъ изъ расплавленнаго амориетаго соединенія; онъ имѣетъ желтовато-бѣлый цвѣтъ, уд. вѣсъ $=2,54$; онъ очень похожъ на кальцій.

Окись стронція, или стронціанъ, SrO, сходенъ съ BaO и получается, подобно ему, прокаливаніемъ азотнокислой соли. Она энергично соединяется съ водой и образуетъ водную окись стронція,

$Sr(OH)_2$, которая при прокаливаніи разлагается, подобно гашеной извести; въ горячей водѣ она довольно хорошо растворима и кристаллизуется при охлажденіи въ видѣ гидрата, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$; растворъ ея обнаруживаетъ сильную щелочную реакцію на водѣ.

Хлористый стронцій, $SrCl_2$, - легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, притягиваетъ влагу и при этомъ расплывается.-

Азотно-стронціевая соль, $Sr(NO_3)_2$ получается раствореніемъ углекислой соли въ азотной кислотѣ, легко растворяется въ водѣ, кристаллизуется изъ теплыхъ растворовъ въ безводныхъ октаэдрахъ, а изъ холодныхъ растворовъ въ призмахъ съ $4H_2O$. Имѣетъ примѣненіе въ пиротехникѣ для полученія фейерверочнаго огня.

Магній ($Mg=24$)

Магній весьма распространенъ въ природѣ и почти всюду сопровождаетъ кальцій; онъ находится въ морской водѣ въ видѣ сѣрнокислой и хлористой солей и частью въ видѣ углекислой, но та послѣдняя, будучи растворима (и то довольно трудно) лишь въ водѣ, содержащей CO_2, выдѣляется въ видѣ осадка и, осѣдая на дно, образуетъ пласты; далѣе, магній находится въ видѣ минераловъ доломита двойная соль $MgCO_3$ и $CaCO_3$ и ма-

гнезита (сравнительно чистой $MgCO_3$).

Металлический магній получается возстановленіемъ хлористаго магнія, $MgCl_2$, металлическимъ натріемъ при сплавленіи въ закрытыхъ тигляхъ; на практикѣ обыкновенно вмѣсто $MgCl_2$ берутъ менѣе летучую двойную соль, $MgCl_2 \cdot NaCl$.

$$MgCl_2 \cdot NaCl + 2Na = 3NaCl + Mg.$$

Сплавленную массу затѣмъ выщелачиваютъ водой и для окончательной очистки, полученный порошкообразный магній подвергаютъ перегонкѣ при бѣлокаильномъ жарѣ. Онъ имѣетъ серебрано-бѣлый цвѣтъ; уд. вѣсъ его =1,75; плавится при темно-красно каильномъ жарѣ, а при арк красномъ перегоняется, сухой воздухъ на него почти не дѣйствуетъ, на влажномъ же онъ медленно окисляется; воду при обыкновенной температурѣ не разлагаетъ.

Зажженный на воздухѣ онъ горитъ яркимъ бѣлымъ пламенемъ, весьма богатымъ ультрафіолетовыми лучами, на чемъ основано его примѣненіе въ фотографіи для искусственнаго освѣщенія. Онъ очень ковокъ и тягучъ, почему изъ него легко приготовляютъ проволоки и ленты, а въ этомъ послѣднемъ видѣ онъ чаще и находитъ примѣненіе въ практикѣ.

Для того, чтобы предохранить магній отъ дѣйствія воздуха, его часто сплавляютъ съ небольшимъ количествомъ цинка.

Окись магнія, MgO, магнезія, получается легкимъ прокаливаніемъ осажденнаго гидрата окиси магнія, $Mg(OH)_2$, или магнезита, $MgCO_3$; представляетъ изъ себя аморфный бѣлый неплавящійся порошокъ, который употребляется въ медицинѣ подъ именемъ жженой магнезіи (magnesia usta).

Если къ раствору магніевой соли прилить едкаго кали, то образуется бѣлый аморфный осадокъ водной окиси, $Mg(OH)_2$, который при нагрѣваніи отдаетъ воду и превращается въ магнезію. — $Mg(OH)_2$ въ водѣ растворяется весьма трудно и показываетъ слабую щелочную реакцію

Хлористый магній, $MgCl_2$, получается раствореніемъ окиси или углекислой соли въ соляной кислотѣ, при выпариваніи этого раствора на воздухѣ происходитъ разложеніе раствора, именно, соляная кислота улетучивается и остается гидратъ окиси:

$$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl.$$

Но если къ раствору прибавить нашатыря, то получится двойная соль $MgCl_2 . NH_4Cl . 6H_2O$, которая можетъ быть получена и высушена безъ разложенія. При прокаливаніи сухого остатка нашатырь улетучивается, при температурѣ краснаго каленія и остается безводный хлористый магній въ видѣ растравленной кристаллической массы бѣлаго цвѣ-

та жадно поглощающей влагу воздуха и расплывающейся. $MgCl_2$, какъ уже сказано, находится въ морской водѣ, въ соляныхъ источникахъ и въ видѣ карналита въ Страссфуртѣ, откуда собственно и получается; кристаллизуется онъ съ 6 ч. H_2O.

Сѣрнокислый магній, $MgSO_4$, находится въ Страссфуртскихъ залежахъ подъ именемъ **кизерита** ($MgSO_4 . H_2O$), въ морской водѣ, въ соляныхъ источникахъ, а также въ Эпсѣ въ видѣ горькой или англійской соли (эпсомической имѣющей составъ $MgSO_4 . 7H_2O$ и употребляющейся въ медицинѣ, какъ слабительное. Сѣрнокислой такъ же, какъ и хлористый магній, способенъ давать со щелочными металлами двойныя соли, напр. $MgSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$, въ которыхъ сѣрнокислая соль щелочного металла какъ бы замѣщаетъ одну частицу воды.

Вывѣтриваясь на воздухѣ, а также при нагрѣваніи $MgSO_4 . 7H_2O$ теряетъ воду до $1H_2O$, которую освобождаетъ лишь при нагрѣваніи до 240°*); вотъ эту часть воды въ $MgSO_4 . 7H_2O$ и замѣняютъ соли щелочныхъ металловъ, доказательствомъ чему служитъ то обстоятельство, что двойныя соли

---

*) Этимъ же свойствомъ обладаютъ и другіе хлаты, дающіе съ сѣрной кислотой соли состава RSO_4, какъ то: Zn, Ni, Co, Fe (закисныя) и Cu.

легко отдаютъ всю кристаллизаціонную воду. Сѣрно-магнезіальная соль, кристаллизующаяся съ 7 ч. H_2O, гораздо легче растворима въ водѣ, нежели $MgSO_4 \cdot H_2O$.

Кислый фосфорнокислый магній, $MgHPO_4$, есть мало растворимый, бѣлый, аморфный осадокъ, получающійся отъ сливанія растворовъ двуметаллическаго фосфорнокислаго натрія, Na_2HPO_4 и какой нибудь магнезіальной соли; новольшаго вниманія заслуживаетъ кристаллическій осадокъ двойной соли $MgNH_4PO_4$, носящей названіе **фосфорнокислой амміакъ-магнезіи** и получающейся изъ тѣхъ же растворовъ, но только въ присутствіи амміака и хлористаго аммонія; она появляется иногда въ организмѣ животныхъ и даетъ поводъ къ образованію мочевыхъ камней.

Углекислый магній, $MgCO_3$, получается осажденіемъ какой нибудь соли магнія углекислыми щелочами, причемъ замѣчается образованіе объемистаго осадка, состоящаго изъ основной соли ($MgCO_3 \cdot 4Mg(OH)_2$); при этомъ часть выдѣляется ангидридъ угольной кислоты.

Чистый же $MgCO_3$ можно получить искусственно, растворяя магнезитъ въ водѣ, содержащей CO_2, и нагрѣвая затѣмъ растворъ, вслѣдствіе чего CO_2 выдѣляется, а $MgCO_3$ въ видѣ кристалловъ отлагается, но въ такомъ видѣ углекислый магній ме-

нѣе проченъ, чѣмъ естественный и легко переходитъ въ основную соль.

Кремнекислый магній встрѣчается въ природѣ въ смѣси съ желѣзомъ въ видѣ минерала **серпентина**, употребляющагося для изготовленія ступокъ, посвѣчниковъ и т.п., а также въ довольно чистомъ видѣ - **морская пѣна**, идущая для выдѣлки мундштуковъ.

Окончивъ описаніе металловъ II-ой группы и ихъ соединеній, переходимъ далѣе къ описанію остальныхъ металловъ, располагая ихъ, какъ мы уже говорили раньше, по степени убыванія химической энергіи.

Первымъ металломъ въ этомъ ряду будетъ стоять алюминій.

Алюминій (Al=27,04)

Алюминій въ свойствахъ нѣкоторыхъ соединеній сходенъ съ металлами второй, щелочно-земельной, группы и наибольшее сходство проявляется между нимъ и берилліемъ.

Въ природѣ алюминій весьма распространенъ и большею частью встрѣчается въ видѣ силикатовъ, какъ то: полевого шпата, слюды и т.д., но кромѣ того онъ попадается въ видѣ довольно чи-

стой безводной окиси, образуя драгоцѣнные камни: сафиръ, окрашенный въ синій цвѣтъ окисью кобальта; рубинъ - краснаго цвѣта, какъ предполагаютъ, отъ окиси хрома; корундъ - въ кристаллическомъ видѣ, весьма чистый; въ смѣси же съ желѣзомъ образуетъ наждакъ.

Полученіе металлическаго алюминія есть дѣло самое современное, способовъ полученія въ настоящее время безконечное множество; они, такъ сказать, родятся почти ежедневно, на изобрѣтенія же постоянно берутся патенты и способы эти держатся въ секретѣ, такъ что трудно сказать какой изъ современныхъ способовъ полученія наиболѣе радикальный, поэтому мы ограничимся здѣсь только схематическимъ описаніемъ его полученія, именно

Металлическій алюминій получается, подобно магнію, дѣйствіемъ металлическаго натрія на Al_2Cl_6. Но такъ какъ безводной $AlCl_3$ получить еще труднѣе, чѣмъ $MgCl_2$, то поэтому на практикѣ берутъ двойную соль его съ $NaCl$. Онъ представляетъ серебряно-бѣлый блестящій и ковкій металлъ, уд. в. его = 2,6, такъ что онъ принадлежитъ къ легкимъ металламъ. Сплавъ алюминія съ мѣдью (отъ 11 до 12% Al по вѣсу), такъ называемая алюминіевая бронза, представляетъ собою весьма цѣнный матеріалъ, такъ какъ она

весьма хорошо отливается, заполняя всѣ углубленія формы, легкоплавка, отличается большою твердостью, эластичностью, прочностью и сравнительной легкостью, почему и потребляютъ эту бронзу на приготовленіе пружинъ и коромыселъ чувствительныхъ вѣсовъ. Совершенно чистый алюминій во влажномъ воздухѣ не окисляется и сохраняетъ свой блескъ, чѣмъ и приближается къ благороднымъ металламъ; въ разбавленной соляной кислотѣ онъ легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода, въ сѣрной — или въ только крѣпкой — съ выдѣленіемъ SO_2, а въ азотной кислотѣ вовсе не растворяется. Въ водныхъ растворахъ щелочей алюминій растворяется весьма энергично съ выдѣленіемъ водорода, при чемъ образуются алюминаты:

$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H$$

Съ кислородомъ алюминій образуетъ одну степень окисленія Al_2O_3 — окись алюминія или глиноземъ, который, какъ мы уже говорили, встрѣчается въ природѣ въ довольно чистомъ видѣ; искусственно Al_2O_3 получается прокаливаніемъ гидрата окиси, въ видѣ бѣлаго аморфнаго порошка, плавящагося въ безцвѣтную стекловидную массу только въ пламени гремучаго газа. Въ кислотахъ кристаллическій глиноземъ нерастворимъ, амо-

рной растворяется только при нагрѣваніи.

Гидратъ окиси алюминія, $Al_2(OH)_6$, получается изъ солей алюминія осажденіемъ изъ щелочами или амміакомъ въ видѣ бѣлаго студнистаго осадка, легко растворимаго въ кислотахъ; послѣ накаливанія гидратъ становится нерастворимымъ въ кислотахъ, но если его сплавить съ кислымъ сѣрнокислымъ каліемъ (при высокихъ температурахъ выдѣляетъ сѣрную кислоту), то онъ переходитъ въ сѣрнокислый алюминій растворимый не только въ кислотахъ, но и водѣ.

Гидратъ окиси алюминія легко растворяется въ щелочахъ, образуя **алюминаты**.

Алюминатомъ вообще называется гидратъ окиси алюминія $Al_2(HO)_6$, если въ послѣднемъ водородъ замѣстить одноатомнымъ металломъ: K, Na, и т.д. (Сообразно этому и получаютъ названія: - алюминатъ натрія, алюминатъ калія и т.д.

Хлористый алюминій, Al_2Cl_6, получается при нагрѣваніи алюминія въ струѣ хлора; на практикѣ же добываніе хлористаго алюминія ведется, подобно хлористому бору и кремнію, т.е. берутъ безводную окись алюминія, смѣшиваютъ ее съ мелко истолченнымъ углемъ, смачиваютъ какой нибудь органической жи-

дкостью- масло, патока и т.д.- формуютъ изъ полученной тѣстообразной массы шарики и прокаливаютъ ихъ въ струѣ хлора, причемъ Al_2Cl_6 возгоняется въ прозрачныхъ кристаллахъ; на воздухѣ Al_2Cl_6 притягиваетъ влагу и расплывается. Изъ растворовъ хлористаго алюминія выкристаллизовывается съ 4 ч. H_2O, но безводнаго Al_2Cl_6 изъ этихъ кристалловъ получить нельзя, ибо $Al_2Cl_6 . 4H_2O$ разлагается на соляную кислоту и окись алюминія. Хлористый алюминій даетъ двойныя соли съ NaCl и KCl.

Бромистый, Al_2Br_6, и іодистый алюминій, Al_2J_6, весьма сходны съ хлористымъ алюминіемъ; они также летучи, но передъ возгонкой плавятся.

Фтористый алюминій, Al_2Fl_6, встрѣчается въ видѣ двойной натровой соли въ Исландіи и называется кріолитомъ; въ водѣ Al_2Fl_6 нерастворимъ, чѣмъ и отличается отъ другихъ галоидныхъ соединеній; онъ нерастворимъ въ крѣпкихъ кислотахъ.

Сѣрнокислый алюминій, $Al_2(SO_4)_3$, получающійся раствореніемъ гидрата окиси алюминія въ сѣрной кислотѣ, на практикѣ чаще его получаютъ нагрѣваніемъ глины съ сѣрной кислотой, причемъ находившіяся въ глинѣ кремнеземныя соединенія

выделяются въ осадокъ, а $Al_2(SO_4)_3$ остается въ растворѣ, изъ котораго эта соль и выкристаллизовывается; въ водѣ $Al_2(SO_4)_3$ хорошо растворяется и изъ раствора выдѣляется въ видѣ перламутровыхъ, гибкихъ кристалловъ съ 18 г. H_2O. Съ окисью аммонія даетъ съ K_2SO_4 двойную соль: $Al_2(SO_4)_3 K_2SO_4 . 24H_2O$, носящую названіе квасцовъ*) (alumen), имѣющихъ примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ, но въ послѣднее время для этой цѣли стали употреблять чистый $Al_2(SO_4)_3$.

Примѣненіе это основано на способности гидрата алюминія образовывать съ различными красящими веществами окрашенные осадки, называемые лаками, употребляющимися въ красильномъ дѣлѣ для окрашиванія тканей и для составленія различныхъ красокъ, напр. акварельныхъ, масляныхъ и т.д. Такъ, если къ раствору какой либо соли глинозема прибавить органическихъ красокъ, напр. кампешевого дерева, краповыхъ красокъ и т.п. органическихъ красящихъ веществъ и потомъ прибавить щелочи, такъ чтобы глиноземъ выдѣлился, — то въ осадокъ перейдетъ глиноземъ, окрашенный этими красящими веществами, которыя сами послѣ въ водѣ растворимы.

*) Квасцы давно употреблялись для дезинфекціи воды, но это примѣненіе было совершенно забыто, въ настоящемъ же году холерная эпидемія заставила врачей вспомнить

Это показывает, что гидроксиль способен соединяться с красильными началами и такое соединение водою не разлагается; краски тогда становятся нерастворимыми водою, т.е. как бы покрытыми лаком, отчего и получили эти осадки название лаков.

Для окрашивания тканей на практике протравливают их алюминиевыми соединениями и затем опускают в красящия жидкости.

Что касается квасцов, то они получаются обработкой квасцового камня, представляющего основную соль алюминия, соединенную с сернокалиевой солью, но чаще приготовляют и из обработки глины серной кислотой и потом совместной кристаллизацией с сернокислым калием.

Квасцы в воде легко растворяются (1г. H_2O - 8г. квасцов); при чем в горячей воде значительно больше и выделяются из растворов в виде прозрачных октаэдров с 24 г. H_2O. Замечательно, что в полных октаэдрах квасцы выделяются в том случае, если раствор содержит свободную серную кислоту; в случае же щелочного раствора квасцы получаются в кубах; средние же растворы дают комбинацию куба и октаэдра.

Существует целый ряд квасцов, в которых калий заменяется аналогичными элементами. Это свойство квасцов и применяют для очистки воды.

таллами, какъ то: натріемъ, аммоніемъ, литіемъ и т.д.; сѣру можно замѣстить ея аналогами: селеномъ, теллуромъ, а алюминій можно замѣнить хромомъ, эсемвзомъ и т.д.

Гидратъ окиси алюминія представляетъ собою настолько слабое основаніе, что онъ не способенъ реагировать съ слабыми кислотами и образовывать среднія соли, такъ напр., не извѣстны его углекислыя соли при обыкновенныхъ условіяхъ, но при низкихъ температурахъ онѣ все таки могутъ быть получены. Углекислыя соли другихъ металловъ, а также сѣрнистый аммоній осаждаютъ прямо гидраты.

Кремнекислый алюминій весьма распространенъ въ природѣ и входитъ въ составъ нѣкоторыхъ минераловъ, какъ напр. полевой шпатъ, пироксенъ и т.д. Въ чистомъ видѣ онъ представляетъ глину, которая обыкновенно бываетъ окрашена окисями, преимущественно Fe, въ различные цвѣта; совершенно же чистый кремнекислый алюминій называется каолиномъ или фарфоровой глиной, встрѣчающейся сравнительно рѣдко залежами въ видѣ бѣлаго, весьма тонкаго порошка въ Китаѣ, въ Гарцѣ и у насъ около Гусева Черниговской Губерніи, но только болѣе низкаго качества. Если чистую глину смѣшать съ водой, такъ

чтобы получилась тѣстообразная масса, и затѣмъ прокалить, то получается твердое, пористое, огнеупорное тѣло, способное противостоять дѣйствію многихъ реагентовъ. Въ виду такихъ качествъ основано употребленіе глины на изготовленіе различныхъ издѣлій; тѣстообразную массу глины формуютъ, такъ какъ она весьма пластична, и затѣмъ обжигаютъ, причемъ происходитъ значительное сжатіе объема; при которомъ въ случаѣ нечистой глины нерѣдко происходитъ даже растрескиваніе; кромѣ того такія издѣлія являются на столько пористыми, что не могутъ удерживать жидкости. Для устраненія, въ случаѣ надобности, этихъ свойствъ, напр. при изготовленіи чистаго фарфора, глину смѣшиваютъ съ мелко раздробленнымъ полевымъ шпатомъ и часто даже прибавляютъ нѣсколько мѣла и мелкаго кварцеваго песку, которые плавятся при обжиганіи, заполняютъ поры и образуютъ полупрозрачную массу. Съ тѣмъ же умѣлью обожженныя пористыя сосуды покрываютъ глазурью изъ полевого шпата; пористая масса впитываетъ воду и покрывается слоемъ порошка, который превращается въ глазурь послѣ высушиванія вторичнымъ обжиганіемъ. Фарфоровые сосуды имѣютъ большое примѣненіе при химическихъ

работахъ, такъ какъ глазурь изъ не разрушается кислотами. Изъ соединеній алюминія нужно еще упомянуть о чрезвычайно замѣчательномъ красильномъ веществѣ, Ультрамаринѣ или лазуревомъ камнѣ, который представляетъ собою соединеніе кремнекислаго алюминія съ сѣрой и натромъ. Онъ встрѣчается въ природѣ около Байкальскаго озера въ кристаллахъ правильной системы, отчасти безцвѣтныхъ, отчасти окрашенныхъ въ различные зеленые, синіе, фіолетовые цвѣта. Онъ при прокаливаніи становится матовымъ и пріобрѣтаетъ весьма яркій синій цвѣтъ; причина появленія котораго пока еще не выяснена, хотя полагаютъ, что онъ зависитъ отъ содержанія сѣрнистыхъ соединеній. Искусственно ультрамаринъ приготовляется слѣдующимъ образомъ: глину смѣшиваютъ съ сѣрой, содой и углемъ и подвергаютъ прокаливанію въ закрытыхъ тигляхъ безъ доступа воздуха, причемъ получается зеленая масса, которую обработываютъ водой, смѣшиваютъ съ сѣрой и вновь прокаливаютъ, но только уже при доступѣ воздуха; тогда замѣчается переходъ зеленаго цвѣта въ синій. Въ такомъ видѣ ультрамаринъ употребляется, какъ яркая синяя краска, въ живописи и для печатанія тканей. При дѣйствіи на него кислотъ онъ обезцвѣчивается, выдѣляя H_2S.

Къ алюминію слѣдуетъ также отнести нѣкоторые редкіе металлы: эрбій, тербій, иттербій, которые по своему внѣшнему виду весьма походятъ другъ на друга и ихъ едва можно различить. Замѣчательно то, что металлы эти много разъ были открываемы, потомъ объ нихъ снова забывали, пока наконецъ не признали за ними, т.ск. правъ гражданства.

Хромъ ($Cr = 52,4$)

Хромъ отличается отъ алюминія способностью давать съ кислородомъ не одну степень окисленія.

Соединенія этого металла мало распространены и не встрѣчается въ природѣ въ большихъ количествахъ; главнѣйшая его руда — это хромистый желѣзнякъ, $Cr_2O_3 . FeO = Cr_2FeO_4$, изоморфный съ магнитнымъ желѣзнякомъ, $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 . FeO$, и встрѣчается на Уралѣ, въ Америкѣ, Норвегіи; рѣже попадается красная свинцовая руда. Почти всѣ соединенія хрома окрашены въ яркіе цвѣта и многія изъ нихъ употребляются въ красильномъ искусствѣ. Съ кислородомъ хромъ даетъ три степени окисленія: закись — CrO, окись — Cr_2O_3 и ангидридъ хромовой кислоты — CrO_3.

Кромѣ того предполагаютъ еще существованіе такого соединенія CrO_2, но вслѣдствіе своей непрочности, въ свободномъ видѣ не было получено, т.к. всѣ соединенія хрома типа CrX_2, легко окисляясь, переходятъ въ

довольно прочныя окисныя соединенія хрома.

Закись имѣетъ только одну соотвѣтствующую соль — $CrCl_2$; обыкновенно же большинство солей хрома имѣютъ составъ, соотвѣтствующій окиси. Хромовый ангидридъ не даетъ солей съ кислотами, а реагируетъ съ основаніями, образуя соли, по составу соотвѣтствующія двухъ-основной хромовой кислотѣ, H_2CrO_4, но такой кислоты въ свободномъ состояніи неизвѣстно. Обработка хромистаго желѣзняка ведется для полученія солей хромовой кислоты, а не окиси хрома. Для этой цѣли хромистый желѣзнякъ прокаливаютъ со щелочами на воздухѣ, причемъ измельченный хромистый желѣзнякъ поглощаетъ кислородъ воздуха, окисляясь въ хромовый ангидридъ, который соединяясь со щелочью, образуетъ хромово-щелочныя соли.

Металлическій хромъ можно получить возстановленіемъ окиси углемъ, но хромъ тугоплавокъ и потому болѣе удобный способъ состоитъ въ возстановленіи хлорнаго хрома металлическимъ натріемъ, причемъ къ смѣси прибавляютъ цинка, въ которомъ растворяется получающійся металлическій хромъ; изъ такого раствора цинкъ удаляется азотной кислотой, которая на хромъ не дѣйствуетъ, хромъ же остается въ видѣ сѣраго кристаллическаго порошка. Плавится металлическій хромъ

и лишь при очень высокой температуре, застывая при охлаждении въ твердую, весьма плотную массу. Сѣрная и соляная кислоты растворяютъ его съ выдѣленіемъ водорода; на воздухѣ не измѣняется, при накаливаніи же сгораетъ въ окись, воду разлагаетъ при накаливаніи.

Изъ солей закиси хрома, какъ мы уже упомянули, извѣстны хлористый хромъ, $CrCl_2$, который получается при нагрѣваніи хлорнаго хрома, Cr_2Cl_6, въ струѣ водорода, при чемъ выдѣляется хлороводородъ и $CrCl_2$, представляющій собою бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ, что сопровождается значительнымъ нагрѣваніемъ и образованіемъ голубой жидкости, способной чрезвычайно легко поглощать кислородъ воздуха и переходить тогда въ соединеніе окиси хрома.

Щелочи изъ раствора хлористой соли осаждаютъ гидратъ закиси хрома.

Гидратъ хрома, $Cr_2(OH)_6$, осаждается изъ растворовъ солей окиси хрома дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей въ видѣ объемистаго сѣро-голубого осадка, который легко растворяется въ избыткѣ ѣдкаго кали и даетъ зеленымъ цвѣтомъ; при кипяченіи щелочного раствора снова выдѣляется гидратъ.

Если изъ нормальнаго гидрата $Cr_2(OH)_6$ выдѣлить одну часть воды, то получается низшая степень

соединенія $Cr_2O(HO)_4$, которая и употребляется, какъ зеленая краска.

Окись хрома, Cr_2O_3, получается при прокаливаніи гидрата окиси хрома, $Cr_2(OH)_6$, въ видѣ темно-зеленаго порошка:

$$Cr_2(OH)_6 = Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Кромѣ того окись хрома получается въ видѣ зеленаго порошка, если накалить хромовый ангидридъ:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Прокаленная окись хрома почти нерастворима въ кислотахъ. Она окрашиваетъ кремневые сплавы въ изумрудный цвѣтъ и употребляется поэтому въ стеклянныхъ и фарфоровыхъ производствахъ.

Свѣже-осажденный гидратъ окиси хорошо растворимъ въ кислотахъ, но если же его прокаливать, то получается окись уже нерастворимая въ кислотахъ; въ избыткѣ щелочи онъ растворяется съ зеленымъ цвѣтомъ, въ амміакѣ же-съ пріятнымъ розовымъ цвѣтомъ. При прокаливаніи двухромокислаго калія, $K_2Cr_2O_7$, съ борной кислотой, получается борнокислый калій и хромовая кислота возстановляется въ окись ярко-зеленаго цвѣта, которая подъ названіемъ гвинстовой зелени идетъ, вслѣдствіе своей прочности на воздухѣ и способности противостоять многимъ реагентамъ, - на приготовленіе зеле-

ныхъ красокъ; такъ, его замѣняютъ ярь мѣдянку которая подъ вліяніемъ воздуха измѣняетъ свой цвѣтъ и кромѣ того отличается ядовитостью.

Хлорный хромъ, Cr_2Cl_6, въ безводномъ состояніи получается, подобно хлорному алюминію, накаливаніемъ окиси хрома съ углемъ въ струѣ хлора; она возгоняется и получается въ красивыхъ фіолетовыхъ пластинкахъ, туго растворимыхъ въ водѣ и переходящихъ въ растворъ зеленаго цвѣта только послѣ продолжительнаго кипяченія съ водой, изъ котораго кристаллизуется въ зеленыхъ иглахъ состава $CrCl_3.6H_2O$. Изъ воднаго хлористаго хрома простымъ испареніемъ безводнаго получить нельзя, такъ какъ при этомъ происходитъ разложеніе на хлороводородъ и окись хрома.

Сѣрнокислый хромъ, $Cr_2(SO_4)_3$, получается раствореніемъ окиси хрома въ сѣрной кислотѣ.

Если кристаллы сѣрнокислаго хрома растворить въ водѣ, то получается растворъ фіолетово-голубого цвѣта, который при нагрѣваніи переходитъ въ зеленый; переходъ этотъ сопряженъ съ нѣкоторымъ измѣненіемъ свойствъ. Такъ, если къ фіолетовому раствору прибавить спирта, то получается кристаллическій зеленый осадокъ, между тѣмъ, какъ зеленый растворъ этого осадка не даетъ; если же осадокъ изъ фіолетоваго раствора нагрѣть, то онъ

переходитъ въ аморфный. Причины различной окраски еще не выяснены; нѣкоторые приписываютъ зеленой цвѣтъ образованію основныхъ солей, другіе — существованію различныхъ степеней гидратаціи. Изъ сѣрнокислой соли хрома, при сплаваніи его съ K_2SO_4, можно получить квасцы, составленные по типу алюминіевыхъ $K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, въ которыхъ также на мѣсто K и S могутъ быть поставлены тѣ-же металлы и металлоиды.

На практикѣ для приготовленія ихъ растворяютъ двухромокислую соль въ слабой сѣрной кислотѣ и въ такой растворъ пропускаютъ сѣрнистый газъ. Высшія степени окисловъ хрома носятъ характеръ кислотъ и онѣ преимущественно употребляются на практикѣ, напр., въ красильномъ производствѣ.

Кромѣ хромоваго ангидрида, CrO_3, есть еще одна степень окисленія, Cr_2O_7, которая получена въ видѣ голубыхъ кристалловъ при дѣйствіи перекиси водорода на растворъ хромовой кислоты, хотя CrO_3 есть кислотный ангидридъ, но соотвѣтствующей ему кислоты, какъ мы уже говорили, неизвѣстно; что же касается солей этой кислоты, то онѣ получены и на практикѣ часто употребляются; составъ солей хромовой кислоты аналогиченъ съ солями сѣрной кислоты, напр., соль калія вы-

ражается такъ: K_2CrO_4, — и съ ними изоморфны.

Исходнымъ матеріаломъ полученія солей хромовой кислоты служитъ хромовый желѣзнякъ, $FeO.Cr_2O_3$, который при накаливаніи со щелочами весьма легко почвощаетъ кислородъ, причемъ окись хрома переходитъ въ CrO_3, а этотъ послѣдній, какъ кислотное вещество, соединяется со щелочью и даетъ легко растворимую щелочную соль.

При этомъ вся масса окрашивается въ желтый цвѣтъ и получается средняя соль, K_2CrO_4, кристаллизующаяся въ ромбической системѣ безъ кристаллизаціонной воды.

Если на такой растворъ соли подѣйствовать сѣрной кислотой, то вытѣсняется изъ K_2CrO_4 часть CrO_3 и соединяется съ оставшейся K_2CrO_4, образуя въ растворѣ двухромокислый калій, $K_2Cr_2O_7$, называемый на практикѣ хромпикомъ и представляющійся послѣ выпариванія въ крупныхъ желто-красныхъ безводныхъ кристаллахъ триклиномѣрной системы, весьма постоянныхъ на воздухѣ.

На соль $K_2Cr_2O_7$ можно смотрѣть, какъ на соль пирохромовой кислоты, соотвѣтствующей по составу извѣстной намъ пиросѣрной кислотѣ $H_2S_2O_7$.

Хромовый ангидридъ, CrO_3, Если къ водному насыщенному раствору двухромокислаго калія прибавить сѣрной кислоты (равнымъ объемъ), то

при остываніи изъ раствора выдѣлится CrO_3 въ иголчатыхъ кристаллахъ; на бумажномъ фильтрѣ его нельзя получить, такъ какъ онъ дѣйствуетъ на клѣтчатку окисляющимъ образомъ, разлагаясь самъ сперва въ перекись CrO_2, а потомъ въ окись; на этомъ основаніи смѣсь двухромокислаго калія и сѣрной кислоты употребляется, какъ окисляющее средство и при этомъ чѣмъ крѣпче взять растворъ, тѣмъ энергичнѣе идетъ окисленіе и на этомъ основаніи употребляется въ лабораторіи, какъ окислитель. Растворъ хромовой кислоты разлагается также отъ дѣйствія свѣта, выдѣляя бурую двуокись; на этомъ свойствѣ основано примѣненіе его въ фотографіи.

Хромъ даетъ съ хлоромъ и кислородомъ соединеніе аналогичное извѣстному намъ хлорисуому сульфурилу, SO_2Cl_2, именно хлористый хромилъ, CrO_2Cl_2, или хлоръ-ангидридъ хромовой кислоты, — получающійся при дѣйствіи соляной кислоты на хромовый ангидридъ:

$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Хлористый хромилъ по свойствамъ весьма сходенъ съ хлористымъ сульфуриломъ и отличается отъ него значительно лишь своею нелетучестью.

Хотя удѣльный вѣсъ хрома и равняется 6,8, но онъ однако-же не причисляется къ тяжелымъ

металламъ, что происходитъ вслѣдствіе проявленія имъ замѣтныхъ металлоидныхъ свойствъ. Свинцовая соль хрома извѣстная болѣе подъ именемъ хромоваго свинца, употребляется, какъ краска желтаго цвѣта. Въ самородномъ состояніи соль эта образуетъ руду краснаго цвѣта. Всѣ краски хромоваго свинца извѣстны подъ названіемъ Кроновъ.

Къ хрому слѣдуетъ отнести также слѣдующіе металлы: Вольфрамъ, Молибденъ и Уранъ, но эти металлы довольно рѣдки и въ практикѣ особаго примѣненія не имѣютъ.

Тяжелые или рудные металлы.

До сихъ поръ мы разсматривали металлы, удѣльный вѣсъ которыхъ (исключая хрома) не превышаетъ 6 и такіе металлы мы называли легкими.

Теперь же перейдемъ къ группѣ металловъ, удѣльный вѣсъ которыхъ больше 6^{ти}; такіе металлы встрѣчаются въ природѣ въ видѣ различныхъ рудъ, имѣющихъ постоянный составъ и представляющихъ собою или окиси, напр., желѣзо, марганецъ и т.д., или сѣрнистыя соединенія — свинецъ, мѣдь, желѣзо и т.д., или же, наконецъ, рѣже соли, какъ напр.,

гамней, состоящій изъ смѣси углекислаго и кремнекислаго цинка.

—Начнемъ разсмотрѣніе этой группы съ сходственныхъ между собою четырехъ металловъ: желѣзо ($Fe=56$), марганецъ ($Mn=55$), кобальтъ (Co) и никкель (Ni), атомные вѣса которыхъ выражаются числами близкими 59.—Несмотря на близость атомныхъ вѣсовъ, сходство между ними весьма тѣсное. Для нихъ извѣстны двѣ степени окисленія —закисное MO и окисное M_2O_3; для желѣза окисныя соединенія являются наиболѣе прочными, для марганца они менѣе прочны, чѣмъ закисныя, а для никкеля и кобальта они будутъ уже не прочны, почему эти металлы и встрѣчаются только въ закисныхъ соединеніяхъ. Для нѣкоторыхъ изъ этихъ металловъ извѣстна еще третья степень окисленія MO_3, напр. для желѣза FeO_3, называется желѣзной кислотой, извѣстной лишь въ видѣ солей; въ частности для марганца имѣется еще соединеніе, наз. марганцовымъ ангидридомъ, Mn_2O_7.

Желѣзо ($Fe=56$)

Желѣзо въ природѣ очень распространено и самой распространенной рудой является FeS_2 — желѣзный колчеданъ, который не годится для

выдѣлки желѣза, потому что не существуетъ еще дешеваго способа для удаленія сѣры, а примѣсь сѣры и фосфора придаетъ металлу хрупкость; затѣмъ болотная руда также не годится для приготовленія желѣза, такъ какъ она, повидимому, органическаго происхожденія и вслѣдствіе этого опять таки содержитъ сѣру и фосфоръ. Болѣе идутъ магнитный желѣзнякъ, Fe_3O_4, встрѣчающійся большими массами, какъ напр. на Уралѣ гора Благодать, состоящая сплошь изъ магнитнаго желѣзняка; и глинистый сидеритъ, $FeCO_3$.

Эти руды уже даютъ желѣзо хорошаго качества. Въ чистомъ видѣ желѣзо встрѣчается очень рѣдко и то только въ камняхъ космическаго происхожденія.

Обыкновенный способъ добыванія металловъ изъ рудъ сводится на возстановленіе окиси углемъ, такъ что если руда не представляетъ уже готоваго окиси, то ее стараются перевести обжиганіемъ или инымъ способомъ въ одинъ изъ окисловъ.

Переработка кислородныхъ рудъ желѣза въ металлическое желѣзо по существу весьма проста, потому что окислы желѣза при сильномъ накаливаніи съ углемъ, водородомъ, окисью углерода и др. возстановляющими веществами, взятыми въ избыткѣ, легко возстановляются. — Дѣло усложняется тѣмъ,

что желѣзо въ жару, развиваемомъ горѣніемъ угля, не плавится, а потому не отдѣляется отъ тѣхъ механическихъ примѣсей, которыя находятся вмѣстѣ съ желѣзною рудою. Такимъ образомъ, невозможно было-бы добывать большихъ массъ желѣза дешевымъ образомъ, потому что послѣ каждаго возстановленія необходимо было-бы очищать тѣ приборы, въ которыхъ накапливалась руда съ углемъ. Это устраняется слѣдующимъ весьма важнымъ для практики свойствомъ желѣза: оно способно при высокой температурѣ соединяться съ небольшимъ количествомъ (отъ 2 до 5%) углерода и тогда даетъ чугунъ, способный уже легко плавиться въ жару, развиваемомъ горѣніемъ угля въ воздухѣ, поэтому металлическаго желѣза прямо изъ рудъ не получается, а образуется только черезъ дальнѣйшую переработку чугуна; первый же продуктъ, извлекаемый изъ рудъ, есть чугунъ. Сплавленная масса его располагается въ печи - подъ шлаками, т.е. сплавившимися въ жару печи рудными подмѣсями.

Если-бы эти рудныя подмѣси не плавились, то онѣ загромоздили-бы печь, въ которой производится выплавка руды, тогда не возможно было-бы непрерывное продолженіе выплавки чугуна, требовалось-бы періодически остывать и снова нагрѣвать печь, а слѣдовательно - напрасно тратить топливо*), а

*) Первичные способы выдѣлки желѣза и сталь производились

потому при производствѣ чугуна стремятся получить всѣ каменистыя подмѣси, сопровождающія руду, въ видѣ сплавленной массы или шлака.

Съ углемъ желѣзо даетъ два соединенія, которыя собственно не представляютъ настоящихъ химическихъ соединеній, такъ какъ желѣзо не растворяетъ уголь въ какомъ либо опредѣленномъ количествѣ, а можетъ содержать его, какъ мы уже говорили, отъ 2 до 5%. Соединенія желѣза съ углемъ носятъ названія стали и чугуна, смотря по содержанію угля и по способу приготовленія; въ чугунѣ кромѣ угля содержится еще нѣкоторое небольшое количество кремнія, сѣры и фосфора. Сталь содержитъ нѣсколько меньшее количество углерода (отъ 1 до 2%) и для приготовленія ея прямо изъ чугуна употребляютъ два способа: способъ Бессемера и пудлинговый. способами періодическими въ горнахъ подобныхъ кузнечнымъ.

Начиная съ непрерывнаго дѣйствія паровика, или извести-обжиганія до непрерывнаго сгущенія сѣрной кислоты или непрерывной выплавки чугуна - всякое техническое производство становится особо выгоднымъ и совершеннымъ при условіи непрерывнаго дѣйствія по возможности всѣхъ органовъ производства.

Первый способъ, названный почтенно изобрѣтателя бессемерованіемъ, состоитъ въ томъ, что въ расплавленный чугунъ, помѣщенный въ особыхъ большихъ грушевидныхъ сосудахъ, приготовленныхъ изъ огнеупорной глины и желѣза, пропускаютъ сильный токъ воздуха, вслѣдствіе чего углеродъ и кремній окисляются и получается мягкое желѣзо, которое превращается въ сталь прибавленіемъ чугуна.

По спектру выдуваемаго пламени судятъ о концѣ окисленія. - Второй способъ - пудлингованіе - заключается въ томъ, что расплавленный чугунъ подвергаютъ въ отражательныхъ или пламенныхъ печахъ дѣйствію струи воздуха. Расплавленная масса покрывается при этомъ вскорѣ слоемъ окиси; ей переворачиваютъ и перемѣшиваютъ желѣзными шестами. Во время этого перемѣшиванія она густѣетъ и наконецъ сбирается въ комокъ, называемый крицею. Углеродъ въ продолженіе этого процесса выдѣляется въ видѣ окиси углерода; кремній окисляется въ кремневую кислоту, соединяющуюся съ окисью желѣза въ шлакъ; - сѣра и фосфоръ также окисляются. По загустѣванію массы можно судить о концѣ окисленія. Химически чистое желѣзо получается пропусканіемъ водорода надъ нагрѣтою окисью желѣза въ видѣ чернаго порошка, загорающагося на воздухѣ; плавится оно въ пламе

ни гремучаго газа и по остываніи представляетъ собою серебряно-бѣлый, мягкій, тягучій и ковкій металлъ; при нагрѣваніи такое железо предварительно размягчается, такъ что можетъ коваться и свариваться. Уд. в. его = 7,84. Железо сильно притягивается магнитомъ, при накаливаніи теряетъ это свойство, но при охлажденіи вновь пріобрѣтаетъ. Какъ чугунъ, такъ и сталь проявляютъ не всегда одинаковыя свойства, что зависитъ отъ того, медленно или быстро они были охлаждены изъ расплавленнаго состоянія. Медленно охлажденный чугунъ обладаетъ мягкостью, сѣрымъ цвѣтомъ, непрочною растворимостью въ кислотахъ; онъ оставляетъ при дѣйствіи кислотъ осадокъ графита, выдѣляетъ водородъ; такой чугунъ называютъ сѣрымъ или мягкимъ.

Это есть обыкновенная форма, въ которой употребляется чугунъ для отливки разнообразныхъ предметовъ, потому что въ этомъ состояніи чугунъ не столь хрупокъ, какъ въ видѣ бѣлаго чугуна (быстро охлажденнаго), не оставляющаго послѣ растворенія частицъ графита, а выдѣляющаго углеродъ, въ немъ содержащійся, въ видѣ углеродистыхъ водородовъ. Подобно этому различается сталь: быстро охлажденная - закаленная - и медленно охлажденная - мягкая. Въ химическомъ отноше-

ніи этихъ двухъ видовъ стали проявляется такая же разница, какъ и въ описанныхъ видахъ чугуна, т.е. мягкая, растворяясь въ кислотахъ, выдѣляетъ водородъ, а закаленная — водородъ въ смѣси съ углеводородами. При нѣсколько разъ повторяющемся закаливаніи и отпусканіи стали теряетъ свойство закаливаться. Во всѣхъ разбавленныхъ кислотахъ даже въ уксусной желѣзо выдѣляетъ водородъ; исключеніе составляетъ лишь азотная кислота — она не растворяетъ желѣза и даже напротивъ — побывавъ въ ней, желѣзо теряетъ свойство растворяться въ другихъ кислотахъ и получается такъ называемое пассивное желѣзо. Объясняется такое явленіе образованіемъ на поверхности тонкаго слоя окиси, нерастворимой въ кислотахъ. (особая модификація окиси желѣза). Сухой воздухъ на желѣзо не дѣйствуетъ; на влажномъ же оно покрывается слоемъ ржавчины, представляющей собою гидраты различныхъ составовъ и, кромѣ нихъ, еще отчасти аммиакъ, причины содержанія котораго пока неизвѣстны. Въ водѣ, не содержащей воздуха, желѣзо такъ же не измѣняется. Хорошо отполированное желѣзо можетъ дольше противостоять окисленію во влажномъ воздухѣ, но коль скоро появится ржавчина, то она распространяется не только по поверхности, но проникаетъ и внутрь массы, что объясняется тѣмъ, что желѣзо и ржа-

вчина, то она распространяется не только по поверхности, но проникаетъ и внутрь массы, что объясняется тѣмъ, что желѣзо и ржавчина составляютъ между собою гальваническую пару. Съ кислородомъ желѣзо даетъ двѣ степени окисленія: закись, FeO и окись, Fe_2O_3, дающія соотвѣтствующія соли: такъ Fe_3O_4 и FeO_3 мало изучены.

Закисныя соединенія.

Закись желѣза FeO, получается при нагрѣваніи гидрата закиси въ видѣ черного порошка; въ чистомъ видѣ она мало извѣстна, такъ какъ жадно поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ высшую степень окисленія.

Гидратъ закиси, $Fe(OH)_6$, получается въ видѣ бѣлаго осадка, если къ раствору совершенно чистой закисной соли прилить ѣдкой щелочи; онъ быстро измѣняетъ цвѣтъ, переходя сперва въ темно-зеленый (что объясняется образованіемъ промежуточной степени окисленія, Fe_3O_4, называемой магнитной окисью), а затѣмъ въ бурый гидратъ окиси. Изъ солей закиси чаще употребляется сѣрнокислое желѣзо или желѣзный купоросъ, $FeSO_4$, получающійся раствореніемъ окисловъ въ сѣрной кислотѣ, но на практикѣ для этой цѣли берутъ обыкновенно желѣзные отбросы, главную массу которыхъ составляетъ ржавчина. При дѣйствіи сѣр-

ной кислоты, выдѣляемый желѣзомъ водородъ возстановляетъ окисныя соединенія желѣза въ закисныя, а послѣдніе, реагируя съ кислотой, даютъ $FeSO_4$.

Другимъ источникомъ полученія служитъ желѣзный колчеданъ, FeS_2, который предварительно обжигаютъ на воздухѣ, при чемъ одинъ атомъ S улетучивается, соединяясь съ кислородомъ въ SO_2, а на остающійся FeS дѣйствуютъ сѣрной кислотой; получается сѣроводородъ и $FeSO_4$; оставленный на воздухѣ FeS поглощаетъ кислородъ и также переходитъ въ $FeSO_4$.

Желѣзный купоросъ представляетъ, какъ и всѣ соли закиси желѣза, зеленоватаго цвѣта кристаллы, производящіе въ растворѣ почти незамѣтное окрашиваніе. Кристаллизуется въ моноклинической системѣ съ 7 ч. H_2O и изоморфенъ съ $MgSO_4$.

Изъ 7 частицъ H_2O шесть онъ выдѣляетъ легко выпариваніемъ на воздухѣ, а послѣднюю частицу выдѣляетъ лишь при разложеніи; на этомъ основано полученіе нордгаузенской сѣрной кислоты. Онъ легко растворяется въ водѣ; употребляется въ красильномъ дѣлѣ, для дубленія кожъ и какъ дезинфекцирующее средство исключительно выгребныхъ ямъ.

Послѣднее его примѣненіе объясняется тѣмъ, что онъ связываетъ газы (NH_3 и H_2S), выдѣляющіеся при гніеніи экскрементовъ; это — съ одной стороны; съ другой же стороны — онъ дѣйствуетъ уничтожающимъ

образомъ на мiазмы, такъ какъ осаждающаяся отъ аммiака закись желѣза, вслѣдствiе своей непрочности, окисляется, привлекая кислородъ и образуя окись, которая въ свою очередь отъ дѣйствiя сѣроводорода вновь раскисляется, выдѣляя кислородъ, который и убиваетъ мiазмы. Желѣзный купоросъ съ сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ способенъ давать двойныя соли, изъ которыхъ замѣчательна его двойная соль съ $(NH_4)_2SO_4$ ... $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, отличающаяся большой прочностью на воздухѣ въ сравненiи съ другими солями закиси.

Вообще же закисныя соединенiя непрочны и легко переходятъ на воздухѣ въ соединенiя окиси, а эти послѣднiя подъ влiянiемъ водорода или сѣроводорода могутъ быть опять возстановлены въ закисныя.

Хлористое желѣзо, $FeCl_2$, получается при дѣйствiи сухого хлороводорода на накаленное до красна желѣзо. Оно при обыкновенной температурѣ легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется съ 4ч. H_2O.

При высушиванiи $FeCl_2.4H_2O$ разлагается на HCl и закись желѣза, которая переходитъ въ окись.

Сѣрнистое желѣзо, FeS, получается осажденiемъ сѣроводорода изъ закисныхъ солей желѣза въ присутствiи щелочи. Если осаждать сѣроводородомъ окисную соль, то осаждается тоже FeS, ибо H_2S возстановляетъ соли окиси въ щелочномъ растворѣ.

Углекислое желѣзо, $FeCO_3$, въ природѣ встрѣчается въ видѣ сидерита, желѣзнаго шпата, искусственно приготовленное легко разлагается водою съ образованіемъ гидрата окиси.

Окисныя соединенія.

Окись желѣза, Fe_2O_3, находится въ природѣ въ различныхъ минералахъ, какъ то: желѣзный блескъ, красная желѣзная руда или кровавикъ и т. д.; искусственно получается прокаливаніемъ гидрата, а также, какъ побочный продуктъ при приготовленіи нордгаузенской сѣрной кислоты въ видѣ бураго порошка, идущаго для полировки стекла и металлическихъ предметовъ и какъ краска мумія, идущая на масляныя краски.

Гидратъ окиси желѣза, $Fe_2(OH)_6$, (такая удвоенная формула оправдывается плотностью пара хлористаго желѣза) получается въ видѣ объемистаго желто-бураго осадка при осажденіи щелочами солей окиси желѣза. При кипяченіи такой растворъ уплотняется, теряетъ паи воды и даетъ гидратъ состава: $Fe_2O(OH)_4$. Болотная руда представляетъ подобный же составъ $Fe_2(OH)_6 \cdot Fe_2O_3$. При высушиваніи и прокаливаніи $Fe_2(OH)_6$ сначала легко выдѣляетъ воду, а затѣмъ въ нѣкоторый моментъ, какъ бы загорается, т. е. теряетъ нѣкоторое количество тепла и получаю-

щаяся окись становится нерастворимой въ кислотахъ. Уплотненный гидратъ $Fe_2O(OH)_4$ послѣ долгаго кипяченія дѣлается также частью нерастворимымъ въ кислотахъ. Подобными модификаціями гидратовъ окиси объясняется вышеупомянутая пассивность желѣза. При кипяченіи средней уксуснокислой соли желѣза происходитъ распаденіе ея на гидратъ окиси желѣза, нерастворимый въ уксусной кислотѣ, и свободную уксусную кислоту, остающуюся въ растворѣ. Такимъ же свойствомъ обладаетъ и уксусная соль алюминія, почему эти соли желѣза и алюминія употребляются въ качественномъ анализѣ для отдѣленія ихъ.

Магнитный желѣзнякъ, Fe_3O_4, представляетъ собою съ химической стороны закись-окись желѣза $Fe_2O_3 . FeO$; встрѣчается въ природѣ въ видѣ руды окристаллизованной въ правильные октаэдры, имѣющіе синевато черный цвѣтъ. Большими массами встрѣчается въ Швеціи, Норвегіи и на Уралѣ; въ Пермской губерніи, напримѣръ, онъ образуетъ цѣлую гору „Большая Благодать"; искусственнымъ путемъ магнитный желѣзнякъ получается при пропусканіи водяныхъ паровъ черезъ накаленное желѣзо. Представляетъ естественный магнитъ.

Сѣрнокислое желѣзо, $Fe_2(SO_4)_3$, получается раствореніемъ окиси въ сѣрной кислотѣ; при испаре-

ніи растворовъ выдѣляется бѣлая аморфная масса, трудно растворимая въ водѣ. Её можно получить также при кипяченіи $FeSO_4$ съ крѣпкой сѣрной кислотой. $Fe_2(SO_4)_3$ даетъ съ сѣрнокислыми солями щелочныхъ металловъ желѣзные квасцы, представляющіе изъ себя безцвѣтные кристаллы. Сами окиси желѣза по большей части бываютъ окрашены въ желтый цвѣтъ, соли же окиси-въ зеленый или же безцвѣтны.

Желѣзная кислота въ свободномъ состояніи не получена, если же сплавить окись желѣза съ селитрою или-же пропускать хлоръ черезъ растворъ ѣдкаго кали, въ которомъ находится водный растворъ окиси желѣза, то образуется желѣзно калиева соль K_2FeO_4, выкристаллизовывающаяся въ видѣ красныхъ призмъ; она легко растворяется въ водѣ, этотъ красный растворъ скоро разлагается, выдѣляя кислородъ и водную окись желѣза.

Синеродистыя соединенія желѣза.

Синеродистыя соединенія желѣза имѣютъ на практикѣ обширное примѣненіе, особенно въ красильномъ дѣлѣ. Если какую нибудь соль желѣза осаждать ціанистымъ каліемъ, то сначала получается бѣлый осадокъ, смѣшанный ціанистаго желѣза, $FeCy_2$, который въ избыткѣ KCy растворяется, давая двойную соль $FeCy_2 \cdot 4KCy$, носящую названіе желтой кро-

ваной соли*). На практикѣ желтая соль приготовляется изъ органическихъ двоотчистыхъ остатковъ и измельченнаго желѣза. Для этой цѣли органическіе остатки, какъ то обрѣзки кожи, роговъ, копытъ и т.п. смѣшиваютъ съ поташомъ и измельченнымъ желѣзомъ и подвергаютъ накаливанію въ желѣзныхъ сосудахъ. При накаливаніи органическіе остатки разлагаются, причемъ выдѣляющіеся азотъ и углеродъ, въ присутствіи поташа, образуютъ KCN, а сѣра (сѣра содержится въ бѣлковыхъ веществахъ) соединяется съ желѣзомъ, образуя FeS; сплавленную массу оставляютъ стоять нѣкоторое время, въ продолженіе котораго происходитъ реакція: сѣрнистое желѣзо и ціанистый калій вступаютъ въ двойной обмѣнъ съ образованіемъ синеродистаго желѣза и K_2S, что видно по уравненію:

$$FeS + 2KCy = FeCy_2 + K_2S$$

Получающееся $FeCy_2$ съ избыткомъ KCy соединяется въ желтую соль, которую и выщелачиваютъ водой; изъ раствора она кристаллизуется въ плоскихъ кристаллахъ съ $3H_2O$. Она не подходитъ подъ типъ обыкновенныхъ двойныхъ солей, такъ какъ въ ней совершенно исчезаютъ характерныя свойства составляющихъ ее солей; въ ней нельзя уже открыть желѣза обыкно-

*) Названіе „кровяной соли" она получила вслѣдствіе приготовленія ея изъ отбросовъ крови, собираемыхъ на бойняхъ.

вешными реактивами на закисное желѣзо; точно также KCy становится неразличаемъ и ядовитыя его свойства пропадаютъ; такъ что, основываясь на этомъ, формулу ея правильнѣе писать такимъ образомъ: K_4FeCy_6. Нѣкоторые принимаютъ ее за соль желѣзисто-синеродисто-водородной кислоты, H_4FeCy_6, въ которой $FeCy_6$ является радикаломъ, и водородъ ея можетъ быть замѣщенъ многими другими металлами. Она получается при смѣшеніи крѣпкаго раствора желтой соли съ соляной кислотой:

$$K_4FeCy_6 + 4HCl = H_4FeCy_6 + 4KCl.$$

Желтая соль даетъ осадки различныхъ цвѣтовъ почти со всѣми тяжелыми металлами; съ солями окиси желѣза она даетъ синій осадокъ, называемый берлинской лазурью, причемъ весь калій мѣняетъ мѣсто съ желѣзомъ и реакція выражается уравненіемъ:

$$3K_4FeCy_6 + 2Fe_2Cl_6 = (Fe_2)_2Fe_3Cy_{18} + 12KCl.$$

Берлинская лазурь $(Fe_2)_2(FeCy_6)_3$ въ водѣ и минеральныхъ кислотахъ нерастворима, но въ растворѣ щавелевой кислоты растворяется и даетъ синія чернила. При неполномъ замѣщеніи калія желтой соли желѣзомъ получается берлинская лазурь, растворимая въ водѣ.

Если на растворъ желтой кровяной соли дѣйство-

вать хлоромъ, то получается, $FeCy_3 \cdot 3KCy$, красная кровяная соль или соль Гмелина:

$$2K_4FeCy_6 + Cl_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2KCl$$

Смыслъ реакціи тотъ, что соль закиси здѣсь при дѣйствіи хлора переходитъ въ соль окиси, составъ которой можно написать различно: $Fe_2Cy_6 \cdot 6KCy = K_6Fe_2Cy_{12}$ или сокращая на два, для удобства запоминанія: K_3FeCy_6.

Соль эта хорошо растворима въ водѣ съ зеленоватымъ цвѣтомъ и кристаллизуется въ красныхъ кристаллахъ триклинической системы, обладающихъ дихроизмомъ, состоящемъ для нихъ въ томъ что при проходящемъ свѣтѣ они кажутся красными, при отраженномъ - зелеными. Она реагируетъ съ солями съ замѣной касія различными металлами. Если дѣйствовать на нее солями окиси желѣза, то осадка не происходитъ, такъ какъ образуется синеродистое желѣзо, растворимое въ водѣ; если же дѣйствовать солями закиси желѣза, то получается синій осадокъ Турнбулевой лазури или сини:

$$2K_3FeCy_6 + 3FeCl_2 = Fe_3(FeCy_6)_2 + 6KCl.$$

Упомянемъ еще объ особомъ рядѣ легко кристаллизующихся солей, образуемыхъ желтой солью при дѣйствіи азотной кислоты; эти соли содержатъ элементы окиси азота и потому называются Нитро-желѣзисто-синеродиста-

ми металлами или нитро-прусидами.

Чаще всѣхъ получаютъ соль натрія: Na_2FeCy_5NO, кристаллизующуюся съ $2H_2O$. Предполагаютъ, что её можно разсматривать, какъ красную соль, въ которой NaCy замѣщенъ группой NO.

Замѣчательно, что съ сѣрнистыми щелочными металлами описываемая соль даетъ напряженное яркое окрашиваніе въ красный цвѣтъ.

Марганецъ (Mn=55)

Марганецъ довольно распространенъ въ природѣ и встрѣчается въ различныхъ минералахъ, входя также, какъ подмѣсь къ нѣкоторымъ горнымъ породамъ; чаще всего встрѣчаются его кислородныя соединенія; возможнѣйшая въ практическомъ отношеніи его руда - пиролюзитъ, MnO_2, изъ нея въ техникѣ получаютъ высшія степени окисленія и его же пользуются для приготовленія хлора и кислорода. Металлическій марганецъ получается изъ окиси прокаливаніемъ ея съ углемъ и представляетъ собою твердый металлъ со слабымъ розовымъ оттѣнкомъ, плавящійся лишь при высокихъ температурахъ въ горнахъ съ поддуваломъ. На воздухѣ онъ легче окисляется, чѣмъ желѣзо; воду медленно разлагаетъ при обыкновенной температурѣ и быстрѣе при нагрѣваніи; обладаетъ магнитными

свойствами, но только значительно слабее, чѣмъ желѣзо. Въ послѣднее время марганецъ нашелъ для себя обширное примѣненіе въ видѣ сплава съ желѣзомъ, ферромарганцъ, для приготовленія такъ называемаго зеркальнаго чугуна.

Кислородныя соединенія марганца.

Марганецъ даетъ съ кислородомъ нѣсколько степеней окисленія: MnO — закись, Mn_2O_3 — окись, Mn_3O_4 — магнитная окись или закись-окись, MnO_2 — перекись и Mn_2O_7 — ангидридъ марганцовой кислоты $HMnO_4$.

Изъ этихъ окисловъ первые три представляютъ слабыя основанія, четвертый отличается безразличностью, скорѣе даже слабо-кислотными свойствами, а два послѣдніе носятъ уже кислотный характеръ. Относительно прочности соединеній этихъ окисловъ можно сдѣлать слѣдующее замѣчаніе: 1) въ присутствіи водныхъ кислотъ и при нагрѣваніи наиболѣе прочнымъ является закись, MnO, и соотвѣтствующія соли; 2) если же производить нагрѣваніе при отсутствіи воды и въ присутствіи щелочей и достаточномъ доступѣ воздуха (или вообще окислителя), то замѣчается стремленіе окислиться въ высшія степени и соединенія дадутъ со-

ли марганцовистой кислоты, H_2MnO_4; 3) если все присутствуютъ вода и щелочь, то происходитъ окисленіе съ образованіемъ перекиси, MnO_2, дальше которой оно не продолжается, чѣмъ и пользуются при регенераціи хлористыхъ остатковъ, такъ какъ тогда получается закись марганца, которую нагрѣваніемъ съ водой и щелочами въ присутствіи воздуха переводятъ въ перекись, необходимую для дальнѣйшаго полученія хлора.

Закись марганца, MnO, получается въ видѣ темно-зеленаго порошка при прокаливаніи въ закрытыхъ сосудахъ гидрата закиси или возстановленіемъ въ струѣ водорода какого нибудь окисла.

Гидратъ закиси, $Mn(OH)_2$, получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка при приливаніи щелочи къ соли закиси; онъ быстро чернѣетъ на воздухѣ, переходя въ высшую промежуточную окись; представляетъ довольно сильное основаніе; не растворяется въ избыткѣ прилитой щелочи, а съ кислотами даетъ соли розоваго цвѣта.

Изъ солей закиси мы разсмотримъ: хлористый марганецъ, $MnCl_2$, углекислый, сѣрнистый и сѣрнокислый.

Хлористый марганецъ, $MnCl_2$, получается, какъ побочный продуктъ, при добываніи хлора,

изъ перекиси марганца и соляной кислоты; онъ изоморфенъ съ хлористымъ магниемъ и кристаллизуется съ $4H_2O$. При высушиваніи происходитъ разложеніе на Cl и Mn.

Углекислый марганецъ, $MnCO_3$, или **марганцовый ангидритъ** получается осажденіемъ закисныхъ солей марганца углекислыми щелочами въ видѣ бѣлаго осадка, который представляетъ углекислую соль со слабо кислотнымъ характеромъ.

Сѣрнистый марганецъ, MnS, получается въ видѣ объемистаго осадка тѣлесного цвѣта, бурѣющаго на воздухѣ, — при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія на какую нибудь соль марганца.

Сѣрно-кислый марганецъ, $MnSO_4$, получается, какъ побочный продуктъ, при полученіи кислорода изъ перекиси марганца дѣйствіемъ сѣрной кислоты и, кромѣ того, главнымъ образомъ при добываніи хлора дѣйствіемъ на MnO_2 сѣрной кислотой и поваренной солью; она легко растворима въ водѣ и кристаллизуется изъ растворовъ при низкихъ температурахъ въ розовыхъ кристаллахъ съ 7ч. H_2O (при 0°) и изоморфныхъ съ эсемгѣлымъ купоросомъ; изъ чистыхъ растворовъ $MnSO_4$ при обыкновенной температурѣ выкристаллизовывается съ 5ч. H_2O и тогда изоморфна съ $CuSO_4$.

Закисныя соли марганца, подобно магнезіальнымъ

солямъ, даютъ двойныя соли, изъ которыхъ замѣчательна двойная аммиачная, не дающая съ аммiакомъ гидрата закиси, почему и употребляется эта двойная соль при отдѣленіи марганца отъ солей закисного желѣза.

Окись марганца, Mn_2O_3, встрѣчается въ природѣ — какъ безводная, подъ названіемъ браунита, и — какъ водная, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, подъ названіемъ манганита; искусственно получается въ видѣ чернаго порошка прокаливаніемъ какого нибудь окисла марганца въ атмосферѣ кислорода; она растворяется въ соляной кислотѣ съ образованіемъ темнаго раствора, который уже при слабомъ нагрѣваніи выдѣляетъ хлоръ и даетъ соль, соотвѣтствующую закиси; въ сѣрной кислотѣ Mn_2O_3 не растворяется.

Изъ солей окиси укажемъ на марганцовые квасцы, $Mn_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 10H_2O$, изоморфные съ обыкновенными квасцами.

Красная окись или закись-окись марганца, $Mn_2O_3 \cdot MnO = Mn_3O_4$, соотвѣтствующая магнитному желѣзняку, составляетъ въ природѣ минералъ гаусманитъ и искусственно можетъ быть получена изъ окиси марганца накаливаніемъ ея на воздухѣ. Эта степень окисленія есть самая прочная изъ всѣхъ окисловъ марганца.

Перекись марганца, MnO_2, въ видѣ кру-

ныхъ кристалловъ въ природѣ не встрѣчается, а потому обыкновенно нечиста (пирролюзитъ), содержитъ песокъ, земистыя примѣси и низшіе окислы марганца. На практикѣ для опредѣленія количества перекиси марганца, заключающагося въ рудѣ, поступаютъ такимъ образомъ: отвѣшенное количество руды обрабатываютъ соляной кислотой и выдѣляющійся при этомъ хлоръ пропускаютъ въ растворъ іодистаго калія, причемъ происходитъ вытѣсненіе іода хлоромъ, который (іодъ) титруютъ (пріемъ качественнаго анализа) сѣрноватистокислымъ натріемъ, чѣмъ и опредѣляютъ количество выдѣлившагося іода или, все равно, замѣстившаго его хлора въ KJ, а значитъ и количество кислорода перекиси марганца, заключающейся въ рудѣ.

Соли Марганцовистой кислоты образуются при прокаливаніи какого нибудь окисла марганца (MnO_2) со щелочью при доступѣ воздуха, причемъ происходитъ окисленіе взятаго окисла до марганцовистой кислоты, H_2MnO_4, которая съ каліемъ щелочи даетъ марганцовисто-каліевую соль, K_2MnO_4; для облегченія окисленія прибавляютъ бертолетовой соли или селитры. При этой реакціи весь марганецъ переходитъ въ марганцовисто-каліевую соль зеленаго цвѣта съ весьма индиковою окрашивающею способностью. Послѣ про-

кипяченія такую массу вытесняютъ небольшимъ количествомъ воды, отчего K_2MnO_4 переходитъ въ растворъ; для выдѣленія соли изъ раствора употребляютъ отстаиваніе, такъ какъ фильтрація не возможна вслѣдствіе окисленія клѣтчатки марганцовистокислымъ каліемъ; испареніемъ раствора подъ колоколомъ воздушнаго насоса надъ сѣрной кислотой его получаютъ въ зеленыхъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ K_2SO_4. Если водный растворъ такихъ кристалловъ кипятить, то происходитъ выдѣленіе KOH, и K_2MnO_4 переходитъ въ высшую степень окисленія — $KMnO_4$, марганцово-кислый калій,

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KHO$$

который при стояніи на воздухѣ выдѣляетъ перекись марганца. Такіе переходы изъ одной степени окисленія въ другіе сопряжены съ измѣненіемъ окрашиванія: сначала зеленая жидкость K_2MnO_4 дѣлается фіолетовой отъ перехода въ $KMnO_4$, затѣмъ фіолетовый цвѣтъ измѣняется въ пурпурово-красный съ выдѣленіемъ перекиси марганца и наконецъ обезцвѣчивается (если кислота будетъ въ большомъ количествѣ), такъ какъ образуются соли закиси.

Въ силу такого свойства измѣненія цвѣтовъ, повидимому, безъ всякой причины марганцовисто-

калієвая соль получила названіе минеральнаго хамелеона. Для приготовленія марганцовокислаго калія, $KMnO_4$, слѣдовательно, кипятятъ растворъ K_2MnO_4; для облегченія перехода пропускаютъ въ растворъ углекислый газъ и для прекращенія реакціи руководствуются измѣненіемъ цвѣта въ красно-фіолетовый. Послѣ этого растворъ отстаиваютъ, сливаютъ и выпариваютъ, получая такимъ образомъ красные кристаллы моноклинической системы, изоморфные съ $KClO_4$. Если марганцовокалієвую соль внести въ охлажденную крѣпкую сѣрную кислоту, то выдѣляются зеленыя капли марганцоваго ангидрида, Mn_2O_7, весьма непрочнаго.

$KMnO_4$ принадлежитъ къ весьма сильнымъ окислителямъ; она даже окисляетъ платинатку при обыкновенной температурѣ; на этомъ основаніе ее употребляютъ для дезинфекціи, наливая въ открытые сосуды, причемъ $KMnO_4$ подъ дѣйствіемъ CO_2 воздуха выдѣляетъ кислородъ въ видѣ озона, или скорѣе озонированнаго кислорода, убивающаго вредные миазмы:

$$2KMnO_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 2MnO_2 + O_3.$$

Вслѣдствіе сильной окислительной способности $KMnO_4$ употребляютъ также для титрованія желѣза.

Кобальтъ /Co/ и Никкель /Ni/.

(атомные вѣса ихъ выражаются числами близкими къ 59). Въ природѣ эти металлы всегда сопровождаютъ другъ друга и имѣютъ весьма близкое между собою сходство, какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношеніяхъ, вслѣдствіе чего мы и будемъ разсматривать ихъ параллельно. Важнѣйшими рудами для кобальта являются мышьяковистый или шпейсовый кобальтъ, встрѣчающійся въ блестящихъ кристаллахъ правильной системы преимущественно въ Саксоніи, и кобальтовый блескъ (состоящій изъ кобальта, мышьяка и сѣры $CoAs_2.CoS_2$) очень сходный съ нимъ; для никкеля существуютъ подобныя же руды: купферникель, который есть мышьяковистый никкель и никкелевый блескъ. Добываніе металловъ изъ этихъ рудъ производится обжиганіемъ и возстановленіемъ полученныхъ окисловъ углемъ при накаливаніи. Никкель имѣетъ сѣроватый, серебристо-бѣлый цвѣтъ, блестящъ и весьма тягучъ, такъ что изъ него можно вытянуть весьма тонкія проволоки. Красивый цвѣтъ никкеля, блестящая полировка, которую онъ можетъ принимать и которую сохраняетъ на воздухѣ, потому что не окисляется, - дѣлаютъ этотъ металлъ пригоднымъ на многія издѣлія. Особенно часто стали въ послѣд-

нее время покрывать никкелемъ другіе металлы и дѣлать изъ него оттиски медалей. Цвѣтъ кобальта бѣлый тусклый и красноватый и онъ также тягучъ. Сплавленные они имѣютъ уд. в. = 8,5.

Оба эти металла трудноплавки, температура ихъ плавленія лежитъ между температурой плавленія золота и желѣза; на воздухѣ окисляются труднѣе желѣза. Слабыя кислоты на кобальтъ и никкель дѣйствуютъ очень медленно; соляная и сѣрная кислоты, даже разбавленныя, растворяютъ ихъ, но лучшимъ растворителемъ нужно считать азотную кислоту; такіе растворы содержатъ соли закиси. Съ кислородомъ они даютъ двѣ степени окисленія: закись CoO, NiO и окиси Co_2O_3 и Ni_2O_3. Соли извѣстны только закисныя, солей окисныхъ для никкеля совсѣмъ нѣтъ, кобальтъ же имѣетъ нѣкоторыя двойныя соли, отвѣчающія окиси. Разсмотримъ теперь въ частности нѣкоторыя соединенія, какъ для кобальта, такъ и для никкеля

Закись кобальта, CoO, можетъ быть получена въ видѣ желтаго порошка прокаливаніемъ гидрата, получающагося осажденіемъ солей закиси щелочами. Если къ раствору солей кобальта прибавить раствора ѣдкаго кали, то образуется голубой осадокъ основной соли; если же, наоборотъ, въ кипящій растворъ щелочи вливать кипящій же ра-

створъ кобальтовыхъ солей, то получается розовый осадокъ гидратъ закиси, $Co(OH)_2$. Соли кобальта имѣютъ обыкновенно розовый цвѣтъ, а въ безводномъ видѣ синій; водные растворы имѣютъ также розоваго цвѣта.

Эта перемѣна цвѣта, зависящая, по мнѣнію однихъ, отъ соединенія съ водой, по мнѣнію другихъ - отъ изомѣрнаго превращенія, - даетъ поводъ употреблять растворъ хлористаго кобальта, какъ симпатическія чернила; если написать разведеннымъ растворомъ хлористаго кобальта на бѣлой бумагѣ, то написанное не будетъ видно вслѣдствіе весьма слабаго цвѣта, свойственнаго раствору кобальтовой соли, а послѣ высыханія написанное будетъ незамѣтно. Но если нагрѣть бумагу, то розовая соль переходитъ въ безводную голубую и написанное появляется явственно; при охлажденіи оно опять пропадаетъ.

Хлористый кобальтъ, $CoCl_2$, получается при раствореніи гидрата закиси въ соляной кислотѣ; онъ легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется изъ раствора въ красныхъ кристаллахъ, содержащихъ $6H_2O$ и вывѣтривающихся на воздухѣ, изоморфенъ съ $MgCl_2$.

Сѣрнокислый кобальтъ, $CoSO_4$, тоже розоваго цвѣта, изоморфенъ съ двойнымъ купоросомъ и сѣрно-магнезіальной солью. Особенное значе-

ніе для кобальта имѣютъ нѣкоторыя его окисныя соединенія.

Окись кобальта, Co_2O_3, можетъ быть получена въ видѣ гидрата изъ закисныхъ солей пропусканіемъ черезъ нихъ хлора при избыткѣ ѣдкаго кали; гидратъ окиси получается въ видѣ буро-чернаго осадка, нерастворимаго въ щелочахъ; соляная же кислота растворяетъ его, причемъ выдѣляется хлоръ и получается закисная соль.

Наиболѣе прочными являются нѣкоторыя двойныя соли; изъ нихъ упомянемъ одну: двойная закисная соль азотисто-кислаго кобальта и калія и такая же окисная соль. Если взять средній растворъ соли кобальта и прилить къ нему средній же растворъ азотисто-кислаго калія, то получается желтый осадокъ двойной соли, $Co(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$, въ холодной водѣ очень трудно растворимый, но въ горячей растворяющійся довольно легко. Если же растворъ подкислить уксусной кислотой, то получается желтый же осадокъ окисной соли, совсѣмъ нерастворимой ни въ холодной, ни въ горячей водѣ: $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2 \cdot H_2O$.

Замѣчательно отношеніе водной закиси кобальта къ амміаку; амміакъ растворяетъ осадокъ водной закиси кобальта, образуя буроватую жидкость, которая на воздухѣ становится темнѣй и подъ конецъ пріобрѣтаетъ ярко-красный цвѣтъ; подмѣсь нашатыря пре-

пятствуетъ осажденію кобальтовыхъ солей амміакомъ, такъ какъ тогда получается по прибавленіи амміака-вуроватый растворъ, изъ котораго, какъ и изъ предыдущаго, ѣдкое кали не выдѣляетъ закиси кобальта; въ этомъ растворѣ происходитъ особое сравнительно прочное соединеніе, носящее названіе амміачно-кобальтовыхъ или кобальтіаковыхъ солей. Если къ раствору соли кобальта прилить раствора ціанистаго калія, то сперва образуется осадокъ, который въ избыткѣ KCy растворяется, образуя двойную закисную соль, K_4CoCy_6, сходную съ желтой кровяной солью, но только въ этой соли характеръ основанія не исчезаетъ, т.е. она реагируетъ съ кислотами, такъ напр., слабая соляная кислота разрушаетъ её, выдѣляя вновь осадокъ синеродистаго кобальта $CoCy_2$. Если растворъ $CoCy_2 . 2KCy$ прокипятить при большомъ доступѣ воздуха, то происходитъ окисленіе закисной соли въ окисную $CoCy_3 . 3KCy$ (или K_3CoCy_6), подобную красной кровяной соли (K_3FeCy_6); изъ этой соли соляная кислота уже не выдѣляетъ синеродистаго кобальта, а вытѣсняетъ кислоту, подобную желѣзисто-синеродисто-водородной. Для никкеля такого соединенія, аналогичнаго съ солью Гмелина, а равно и двойной окисной азотисто-кислой соли, — неизвѣстно. Безводныя кобальтовыя соединенія употребляются, какъ синія краски, хотя ультрамаринъ и ихъ вытѣсняетъ; при сплавленіи съ бурой кобаль-

товыя соединенія даютъ характерное темно-синее стекло*), почему и употребляютъ буру въ лабораторной практикѣ для опредѣленія присутствія кобальта; силикаты кобальта также представляютъ собою темно-синія стекла.

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

Гидратъ закиси Ni представляетъ собою свѣтло-зеленый осадокъ; обезвоженная закись зеленаго или сѣраго цвѣта. Окись никкеля получается изъ двойной синеродистой соли, K_4NiCy_6, дѣйствіемъ на нее хлоромъ въ присутствіи ѣдкаго кали, причемъ отъ взаимодѣйствія хлора съ KOH получается KClO, на счетъ кислорода котораго и происходитъ выдѣленіе окиси Ni_2O_3, представляющей изъ себя черно-бурый порошокъ.

Соли никкеля зеленаго цвѣта и изоморфны съ солями магнія, напр. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Металлическій никкель представляетъ собою элегантный, бѣлаго цвѣта металлъ, вслѣдствіе чего онъ употребляется для накладки позировки; онъ очень вязокъ, поэтому изъ него штампуютъ долго не стирающіяся монеты.

*) Это синее окрашенное кобальтомъ стекло истолченное въ видѣ порошка и употребляется, какъ краска, но она вытеснена въ настоящее время искуственнымъ ультрамариномъ.

Перейдемъ теперь къ описанію двухъ сходныхъ между собой металловъ: цинка (Zn) и кадмія (Cd), которые по Менделѣевской системѣ причисляются къ щелочно-земельной группѣ.

Никкель-Карбонилъ. Говоря о никкелѣ, мы не упомянули о его соединеніи съ окисью углерода (CO), открытомъ въ настоящемъ 1890 г. Это новое соединеніе, состава $Ni(CO)_4$, получающееся прямымъ соединеніемъ раскаленнаго металла съ CO, при пропусканіи послѣдней надъ поверхностью перваго, представляетъ безцвѣтную летучую жидкость съ точкой кипѣнія 43°; при −24° эта жидкость замерзаетъ въ кристаллическую массу; при 180° разлагается на Ni и CO, въ чистомъ видѣ это соединеніе не получено; щелочи и кислоты на него не дѣйствуютъ.

Мондъ утилизируетъ никкель-карбонилъ для полученія металлическаго никкеля изъ руды, изъ которой предварительно получается никкель-карбонилъ; карбонилы получены пока только для двухъ металловъ: Никкеля и желѣза, полученныя Гертло. Причину угара въ комнатахъ, отапливаемыхъ желѣзными печами весьма удобно можно объяснить образованіемъ феррумъ-карбонила, при дѣйствіи CO на желѣзо; образовавшаяся жидкость проникая въ видѣ паровъ изъ печи въ комнату, тотчасъ-же разлагается снова на CO и желѣзо.

Цинкъ /Zn=65/.

Цинкъ представляетъ большое сходство съ магніемъ, но мы отдѣляемъ его отъ второй группы по причинѣ большого удѣльнаго вѣса и другихъ его физическихъ свойствъ. Въ природѣ цинкъ встрѣчается преимущественно въ видѣ двухъ рудъ: цинковой обманки, ZnS, и углекислаго цинка, который въ чистомъ видѣ наз. цинковымъ шпатомъ, и печуромъ-галмеемъ. Для полученія металлическаго цинка, руды его обжигаютъ и полученную окись возстановляютъ углемъ. Возстановленіе, вслѣдствіе летучести цинка, производится въ закрытыхъ глиняныхъ ретортахъ; и улетучивающійся цинкъ собирается въ пріемникѣ, главнымъ образомъ въ видѣ сплавленной массы-корольки и отчасти въ видѣ мелкаго порошка цинковой пыли, содержащей смѣсь цинка съ окисью его. Затѣмъ цинкъ отливаютъ въ палочки или плоскія таблицы. Продажной цинкъ содержитъ примѣси, изъ которыхъ самой важной является мышьякъ. Удаленіе его основано на большей легкой окисляемости сравнительно съ цинкомъ и потому на практикѣ для этой цѣли къ растопленному цинку прибавляютъ селитры, которая весь мышьякъ окисляетъ въ мышьяковую кислоту, легко отдѣляемую отъ цинка. Металлическій цинкъ имѣетъ синевато-

бѣлый цвѣтъ, кристаллическій изломъ, при обыкновенной температурѣ онъ твердъ, но нагрѣтый до 130° онъ становится мягкимъ, такъ что его можно ковать и прокатывается черезъ валы; при повышеніи температуры ковкость его уменьшается, такъ что при 200° онъ становится настолько хрупкимъ, что его можно истолочь въ ступкѣ. Уд. в. цинка = 6,9, онъ плавится при 430° и кипитъ при 1000°, а улетучивается при сильномъ красно-каленомъ жарѣ; паръ его воспламеняется на воздухѣ и сгораетъ свѣтлымъ, бѣлеющимъ зеленоватымъ пламенемъ въ окись цинка. Какъ влажный, такъ и сухой воздухъ мало дѣйствуетъ на цинкъ и окисляютъ его только съ поверхности, а получающаяся окись предохраняетъ его отъ дальнѣйшаго окисленія; онъ находитъ поэтому большое примѣненіе въ формѣ листовъ для разныхъ подѣлокъ; его употребляютъ также для покрытія желѣзныхъ листовъ защитительнымъ слоемъ; такое покрытое цинкомъ желѣзо называется гальванизированнымъ. Цинкъ легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, выдѣляя водородъ; онъ входитъ въ составъ многихъ сплавовъ, какъ напр. латуни, нейзильбера, томпака и т. д. Съ кислородомъ цинкъ даетъ одну степень окисленія окись цинка, ZnO; ее получаютъ сжиганіемъ цинка на воздухѣ или же при прокаливаніи гидрата, $Zn(OH)_2$, получа-

ющагося при осаждении солей цинка щелочами. ZnO представляетъ бѣлый аморфный порошокъ, который при нагрѣваніи желтѣетъ, а при охлажденіи снова принимаетъ первоначальный цвѣтъ. Подъ названіемъ цинковыхъ бѣлилъ, ZnO, употребляется, какъ бѣлая краска вмѣсто свинцовыхъ бѣлилъ, чернѣющихся на воздухѣ. Но они обладаютъ плохой кроющей способностью и тѣмъ уступаютъ свинцовымъ бѣлиламъ, отличающимся идеальною кроющею способностью.

Сѣрнокислый цинкъ, $ZnSO_4$, извѣстный подъ именемъ бѣлаго или цинковаго купороса, получается, какъ побочный продуктъ, при добываніи водорода. Въ водѣ хорошо растворяется и кристаллизуется въ безцвѣтныхъ кристаллахъ съ $7H_2O$, изоморфныхъ съ горькой солью; и, подобно ей, способнаго легко отдавать 6т. H_2O.

Углекислый цинкъ, $ZnCO_3$, въ природѣ цинковый шпатъ; изъ раствора цинковыхъ солей углекислыя щелочи осаждаютъ основную соль въ видѣ бѣлаго аморфного осадка; при чемъ часть углекислоты выдѣляется.

Хлористый цинкъ, $ZnCl_2$, образуется при сгораніи цинка въ хлорномъ газѣ въ видѣ бѣлой аморфной массы, которая улетучивается при красно-каливномъ жарѣ. Онъ весьма растворимъ

въ водѣ и растворяется на воздухѣ. Это соединеніе получается также при раствореніи цинка въ соляной кислотѣ и выпариваніи раствора. Вслѣдствіе большой гигроскопичности онъ служитъ сильнымъ обезвоживающимъ средствомъ, отнимая даже химически присоединенную воду; имъ пропитываютъ дерево, для предохраненія его отъ гніенія. Крѣпкіе растворы хлористаго цинка фильтровать нельзя, такъ какъ онъ разрушаетъ клѣтчатку. Если крѣпкій растворъ хлористаго цинка смѣшать въ найныхъ количествахъ съ ZnO, то получается основная соль, обладающая большою твердостью и имѣющая примѣненіе на практикѣ, какъ замазка для склеиванія предметовъ, назначенныхъ для пребыванія въ водѣ; смѣшанная съ точенымъ стекломъ она представляетъ весьма твердый цементъ.

Кадмій /Cd=112/.

Кадмій постоянно встрѣчается вмѣстѣ съ цинкомъ и содержится въ незначительномъ количествѣ въ большей части цинковыхъ рудъ. Такъ какъ кадмій кипитъ при 860°, т.е. гораздо ниже цинка, то въ пар-

всѣхъ порціяхъ, получающихся при перегонкѣ цинка, всегда содержится значительное количество кадмія — до 5%. Кадмій представляетъ бѣлый, блестящій, ковкій металлъ, имѣющій уд. в. 8,67 и плавящійся при 315°; онъ мягче цинка, легко вытягивается въ проволоку и листы; со ртутью даетъ медленно твердѣющую амальгаму, что даетъ возможность пользоваться имъ при пломбированіи зубовъ. Во всѣхъ отношеніяхъ онъ менѣе энергиченъ, чѣмъ цинкъ; такъ, онъ съ трудомъ разлагаетъ воду и только при сильномъ накаливаніи. Даже на кислоты онъ дѣйствуетъ медленно, но все же выдѣляетъ водородъ. Нагретый на воздухѣ онъ горитъ блестящимъ пламенемъ, образуя бурую окись, CdO. Всѣ соли кадмія бѣсцвѣтны, сходны съ солями цинка, но нецоморфны съ ними; напримѣръ, сѣрнокислый кадмій бѣлаго цвѣта, кристаллизуется съ $4 г. H_2O$, между тѣмъ какъ цинкъ съ $7^{ми}$.

Окраской является лишь сѣрнистый кадмій CdS, желтаго цвѣта, идущій какъ краска.

Свинецъ /Pb=206,4/.

Свинецъ приближается по своимъ свойствамъ ко второй группѣ и именно къ высшему по атомному вѣсу члену ея — барію. Онъ чаще встрѣчается въ природѣ въ видѣ руды — свинцоваго блеска, PbS, изъ

которой и получается въ металлическомъ видѣ или простымъ обжиганіемъ въ отражательныхъ печахъ, или же возстановленіемъ желѣзомъ, причемъ въ послѣднемъ случаѣ получается сѣрнистое желѣзо, а свинецъ, скопляющійся на днѣ печи подъ шлаками.-

Обыкновенно природная руда содержитъ кромѣ PbS еще PbO и $PbSO_4$ и во время обжиганія происходятъ одновременно двѣ реакціи между PbS и PbO:

$$2PbO + PbS = SO_2 + Pb.$$

и между $PbSO_4$ и PbS:

$$PbSO_4 + PbS = 2SO_2 + 2Pb.$$

Свинецъ въ рудахъ сопровождается также небольшимъ количествомъ серебра и, если его окажется извѣстный процентъ, то свинецъ обработываютъ для полученія серебра способомъ трейбованія, основаннымъ на способности серебра не окисляться на воздухѣ при накаливаніи, тогда какъ свинецъ окисляется и даетъ легкоплавкіе окислы, которые могутъ быть легко удалены отъ серебра.

Металлическій свинецъ представляетъ металлъ сѣро-бѣлаго цвѣта съ синеватымъ отливомъ. Онъ весьма мягокъ и ковокъ и можетъ быть прокатанъ въ листы и вытянутъ въ проволоку, но такія проволоки мало сопротивляются разрыву такъ напр. проволока въ 2 m/m въ діаметрѣ разрывается уже отъ тяжести въ 2 Klgr. Уд. вѣсъ его = 11,4, точка плавле-

ния - 325°. Въ сухомъ воздухѣ мало измѣняется, но во влажномъ покрывается тонкимъ сѣрымъ слоемъ закиси свинца, переходящей потомъ въ окись, далѣе гидратъ окиси и наконецъ, поглощая углекислоту воздуха, въ видѣ налета углекислаго свинца.

Въ чистой несодержащей воздуха водѣ онъ не измѣняется, въ водѣ же содержащей воздухъ, онъ окисляется, образуя водную окись свинца, которая растворяется въ водѣ и тѣмъ способствуетъ дальнѣйшему окисленію металла. Если вода содержитъ аммиачныя или азотнокислыя соли, то свинецъ еще легче растворяется; наоборотъ, если вода содержитъ сѣрнокислыя соли или углекислыя (жесткая вода), то свинецъ менѣе растворимъ, такъ какъ онъ покрывается тонкимъ слоемъ углекислой и сѣрнокислой соли, которая и предохраняетъ металлъ отъ дальнѣйшаго окисленія. Изъ всего этого видно, что свинецъ не представляетъ идеальнаго металла для водопроводныхъ трубъ, тѣмъ болѣе, что, какъ самъ онъ, такъ его соли отличаются ядовитостью.

Слабыя соляная и сѣрная кислоты не растворяютъ свинца, азотная же кислота его легко растворяетъ.

Крѣпкая сѣрная кислота при нагрѣваніи его также растворяетъ. Съ кислородомъ свинецъ даетъ нѣсколько степеней окисленія, именно: закись, Pb_2O, окись, PbO, перекись, PbO_2, и промежуточную между окисью

и перекисью, Pb_3O_4 (сурикъ), которую разсматриваютъ, какъ соединенiе окиси съ перекисью - $2PbO.PbO_2$, что оправдывается тѣмъ, что, при раствореніи въ азотной кислотѣ, она даетъ перекись. По Менделѣевской системѣ свинецъ относится къ группѣ углерода и поэтому можно было бы предположить, что онъ четырехъ атомнъ, тѣмъ болѣе, что онъ таковымъ является въ одномъ органическомъ соединеніи - $Pb(CH_3)_4$; но большинство солей свинца соотвѣтствуютъ окиси, въ которой онъ является двухъ-атомнымъ.

Закись свинца, Pb_2O, мало извѣстное соединенiе, являющееся въ видѣ сѣраго налета на металлическомъ свинцѣ, при окисленiи его на воздухѣ; чистая закись получается въ видѣ черного порошка, при прокаливанiи безъ доступа воздуха окисловъ свинца или щавелево-свинцовой соли; она растворяется въ кислотахъ съ выдѣленiемъ металлическаго свинца.

Окись свинца, PbO, получается при прокаливанiи свинца на воздухѣ въ видѣ темнаго желтаго порошка; она легкоплавка, чѣмъ приближается къ металламъ второй группы. Расплавленная окись при охлажденiи застываетъ въ красновато-желтую, чешуйчато-кристаллическую массу, называемую свинцовымъ глётомъ, который примѣняется преимущественно для полученiя свинцовыхъ солей, а также при варкѣ высыхающихъ масъ, напр. льняного. PbO

растворяется въ крѣпкихъ щелочахъ. При дѣйствіи щелочи на соли свинца сперва осаждается основная соль, которая при дальнѣйшемъ приливаніи щелочи переходитъ въ гидратъ бѣлаго цвѣта, растворимый въ избыткѣ щелочи; въ водѣ онъ нѣсколько растворимъ, при прокаливаніи легко отдаетъ гидратную воду, превращаясь въ окись.

Сурикъ, Pb_3O_4, получается при нагрѣваніи глета (около 400°) при доступѣ воздуха и представляетъ собою порошковатое тѣло, красное, употребляющееся, какъ краска; кипяченіемъ съ олифой получается легко высыхающая краска. При дѣйствіи соляной кислоты на сурикъ выдѣляется хлоръ; отъ азотной же кислоты образуется растворимая азотно-свинцовая соль и осаждается перекись свинца. Этимъ способомъ и получается PbO_2.

Перекись свинца, PbO_2, бурое порошковатое тѣло, нерастворимое въ водѣ, легко отдающее кислородъ, переходя въ болѣе постоянное окисное соединеніе; такъ напр., струя сѣроводорода, пущенная на перекись свинца, легко загорается на счетъ кислорода перекиси. Соли свинца, какъ мы уже говорили, имѣютъ большое сходство съ солями металловъ второй группы, въ особенности съ солями барія. Сходство это заключается въ нѣкоторой растворимости нитрата, а также и въ растворимости другихъ солей;

такъ азотнокислая и хлористая соли растворимы въ водѣ, а сѣрнокислая, углекислая и хромово-кислая нерастворимы.

Азотнокислый свинецъ, $Pb(NO_3)_2$, получается растворенiемъ свинцоваго глета въ азотной кислотѣ; кристаллизуется въ безводныхъ правильныхъ октаэдрахъ бѣлаго цвѣта. При нагрѣванiи онъ разлагается на окись свинца, азотноватый ангидридъ и кислородъ; растворимъ въ водѣ*).

Углекислый свинецъ, $PbCO_3$, встрѣчается въ природѣ подъ названiемъ свинцоваго шпата или бѣлой свинцовой руды. Если дѣйствовать углекислыми щелочами на азотно-свинцовую соль, то получается бѣлый осадокъ основной свинцовой соли, составъ которой: — $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$. Это соединенiе, извѣстное подъ именемъ свинцовыхъ бѣлилъ, имѣетъ большое практическое примѣненiе. На практикѣ свинцовыя бѣлила приготовляются двумя способами, новѣйшимъ французскимъ и старымъ голландскимъ. Для приготовленiя бѣлилъ по первому способу, дѣйствуютъ на растворъ основной уксусно-свинцовой соли, приготовляемой при дѣйствiи окиси свинца на растворъ уксусно-свинцовой соли, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, углекислымъ газомъ при кипяченiи. Голландскiй способъ состоитъ въ слѣдующемъ: свернутые въ трубы

*) Уксусно-кислый свинецъ также растворимъ въ водѣ.

ки свинцовые листы помѣщаются въ горшки, въ которые налито немного уксуса; нѣсколько сотенъ такихъ горшковъ располагаютъ такимъ образомъ, что рядъ горшковъ ставятъ на подстилку изъ сломаннаго навоза, покрываютъ досками; на доски опять кладутъ подстилку изъ навоза, на которую ставятъ новый рядъ горшковъ, и продолжаютъ такимъ образомъ, пока не наполнится все зданіе. При этомъ способѣ образуется сначала, дѣйствіемъ кислорода и уксуса на свинецъ, — основная уксусно-свинцовая соль, которая при дѣйствіи углекислоты, развивающейся при тлѣніи органическихъ остатковъ, превращается въ свинцовыя бѣлила; такъ что по истеченіи нѣкотораго періода времени всѣ свинцовые листы превращаются въ бѣлила. Свинцовыя бѣлила обладаютъ большою кроющею способностью, состоящей въ томъ, что они способны ложиться ровнымъ тонкимъ слоемъ (непрозрачнымъ) по большой поверхности.

Хромово-кислый свинецъ, $PbCrO_4$, получается въ видѣ желтаго осадка при взаимодѣйствіи хромово-кислаго калія съ какой нибудь растворимой солью свинца; на практикѣ эта соль употребляется, какъ желтая краска. Если $PbCrO_4$ образовывать растворами щелочей, то онъ можетъ получать различные оттѣнки, начиная отъ бледно-желтаго до краснаго.

Сѣрнокислый свинецъ, $PbSO_4$, встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала англезита; искусственно же получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка, при дѣйствіи сѣрной кислоты на растворъ свинцовой соли; онъ не растворяется въ водѣ, но растворимъ въ амміачныхъ солях; особенно хорошо — въ виннокисломъ аммоніѣ.

Хлористый свинецъ, $PbCl_2$, получается въ осадкѣ въ видѣ мягкихъ блестящихъ, бѣлыхъ, чистыхъ кристалловъ, при смѣшеніи раствора хлористаго металла или соляной кислоты съ растворомъ свинцовой соли. Онъ растворяется въ водѣ только при кипяченіи.

Іодистый свинецъ, PbJ_2, осаждается въ золотисто-желтыхъ кристаллическихъ мелочахъ, при смѣшеніи горячихъ растворовъ іодистаго калія и азотно-свинцовой соли.

Сѣрнистый свинецъ, PbS, встрѣчается въ природѣ въ видѣ руды, наз. свинцовымъ блескомъ; искусственно получается осаждеиемъ сѣроводородомъ изъ растворовъ свинцовыхъ солей и представляетъ черный осадокъ. На практикѣ свинецъ имѣетъ обширное примѣненіе, что главнымъ образомъ обусловливается способностью его противостоять дѣйствію кислотъ и воздуха. Кромѣ того онъ идетъ, какъ составная часть въ мягкопаяніе

сплавы. Для увеличенія твердости свинца, его иногда сплавляютъ съ мышьякомъ, напр., при приготовленіи дроби и пуль.

Таллій (Т=204)

Въ природѣ таллій встрѣчается въ довольно незначительныхъ количествахъ. Находится онъ въ нѣкоторыхъ колчеданахъ и сѣрнистыхъ рудахъ. Присутствіе таллія было открыто помощью спектроскопа въ камерной пыли, получающейся при обжиганіи рудъ, содержащихъ таллій, для добыванія сѣрной кислоты. Изъ этой камерной пыли и получаютъ металлическій таллій. Для этого сначала извлекаютъ съ помощью воды или сѣрной кислоты камерную пыль и дѣйствуютъ на нее соляной кислотой; получающійся хлористый таллій переводятъ въ сѣрнокислый таллій и уже изъ послѣдняго (сѣрнокислаго таллія) таллій выдѣляютъ или цинкомъ, или при помощи гальваническаго тока.

Таллій представляетъ мягкій бѣлый металлъ; плавится при 285°; перегоняется при бѣло-каленномъ жарѣ; сохраняется въ закрытомъ сосудѣ, такъ какъ при обыкновенной температурѣ таллій не разлагаетъ воду. При нагрѣваніи на воздухѣ таллій сгораетъ зеленымъ пламенемъ. Таллій хорошо растворяется въ азотной и сѣрной кислотахъ.

Соединенія таллія.

Закись таллія, Tl_2O, получается окисленіемъ таллія на воздухѣ - по виду представляетъ черный порошокъ, легко растворимый въ водѣ съ образованіемъ гидрата - $TlOH$.

Хлористый таллій $TlCl$, получается осажденіемъ изъ растворовъ закисныхъ солей таллія соляной кислотой въ видѣ бѣлаго труднорастворимаго творожистаго осадка.

Сѣрно-таллієва соль, Tl_2SO_4, кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ; съ сѣрными солями магнія, цинка, мѣди и др. она образуетъ двойныя соли.

Сѣрнистый таллій, Tl_2S, получается въ видѣ чернаго не растворимаго въ водѣ осадка, при дѣйствіи сѣроводорода на растворы закисныхъ солей таллія.

Трехлористый таллій, $TlCl_3$, получается при дѣйствіи хлора на хлористый таллій ($TlCl$); легко растворяется въ водѣ; при 100° разлагается на $TlCl$ и Cl_2. При дѣйствіи щелочей на растворъ трех-хлористаго таллія, осаждается гидратъ окиси таллія, $TlO.OH$, - бурый, нерастворимый въ водѣ порошокъ.

Соединенія таллія ядовиты, употребляются они для изготовленія таллієваго стекла.

Олово ($Sn = 118$)

Олово известно уже съ древнѣйшихъ временъ, хотя оно и не встрѣчается въ природѣ въ чистомъ видѣ, а руды его находятся лишь только въ немногихъ мѣстахъ: въ Остъ-Индіи, Корневаллисъ въ Англіи и въ Рудныхъ горахъ въ Богеміи. Оно встрѣчается въ природѣ почти исключительно въ видѣ окиси — оловяннаго камня, SnO_2. Металлическое олово получается возстановленіемъ оловяннаго камня углемъ и очищается переплавкой. Самое чистое олово получается изъ остъ-индскаго оловяннаго камня; изъ другихъ же мѣстъ оно получается въ смѣси съ мышьякомъ. Олово обладаетъ высокимъ, какъ серебро, цвѣтомъ; оно мягко, тягуче и легко выковывается въ весьма тонкіе листы, но сцѣпленіе его не велико; ковкость его увеличивается до 100°, при дальнѣйшемъ же повышеніи температуры она уменьшается и при 200° олово становится довольно хрупкимъ. При низкихъ температурахъ олово становится также хрупкимъ, въ послѣднее время замѣчено, что оно не выдерживаетъ нашихъ сильныхъ морозовъ, разсыпаясь на мелкіе кусочки. Уд. вѣсъ олова $= 7,3$; плавится оно при 238°. Палочки олова при сгибаніи издаютъ особый трескъ, происходящій отъ его кристаллическаго строенія. При обыкновенной тем-

пературѣ оно не измѣняется ни въ сухомъ, ни во влажномъ воздухѣ; воду оно не разлагаетъ ни при какой температурѣ и такъ какъ его соединенія не ядовиты, то оно употребляется для луженія желѣзной и мѣдной посуды. Желѣзныя листы, покрытые оловомъ, носятъ названіе жести, которая примѣняется въ техникѣ во множествѣ случаевъ. Слоемъ олова покрываютъ трубы перегонныхъ аппаратовъ; вода, перегнанная въ такихъ аппаратахъ, отличается большою чистотою, нежели при перегонкѣ въ стеклянныхъ сосудахъ. Изъ кислотъ на олово только азотная дѣйствуетъ энергично; сѣрная кислота лишь при нагрѣваніи выдѣляетъ сѣрнистый газъ, соляная же только сильно дымящая растворяетъ олово, выдѣляя водородъ. Оловорастворяется также въ щелочахъ съ выдѣленіемъ водорода, и образующіяся при этомъ соединенія наз. станнатами.

Съ кислородомъ олово даетъ двѣ степени окисленія: закись—SnO и окись—SnO_2; въ низшей степени оно является двухъ-атомнымъ, и въ окиси—четырехъ-атомнымъ.

Закись олова, SnO. При осажденіи углекислыми щелочами солей закиси олова, образуется бѣлый осадокъ гидрата закиси, $Sn(OH)_2$, при чемъ отчасти выдѣляется CO_2, онъ растворимъ въ ѣдкихъ щелочахъ, но не растворимъ въ аммiакѣ. Если вод-

ную закись олова кипятить, то она, теряя воду, превращается въ безводную закись, SnO, которая при доступѣ воздуха легко окисляется въ окись. Изъ солей закиси укажемъ на:

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

Сѣрнистое олово, SnS, получается при осажденіи солей закиси олова сѣроводородомъ въ видѣ бураго осадка, нерастворимаго въ безцвѣтномъ сѣрнистомъ аммоніи, вслѣдствіе образованія двусѣрнистаго олова, SnS_2, которое растворимо.

Окись олова, SnO_2, встрѣчается въ природѣ въ видѣ оловяннаго камня и образуется при накаливаніи олова на воздухѣ до высокой температуры, а также при дѣйствіи на олово крѣпкой азотной кислоты, но въ послѣднемъ случаѣ получается гидратъ, который при прокаливаніи даетъ безводную окись. Она нерастворима ни въ водѣ, ни въ кислотахъ, но растворима въ едкихъ щелочахъ, причемъ образуются станнаты, напр. K_2SnO_3. При

окисленіи олова азотной кислотой получается бѣлый аморфный порошокъ гидрата окиси, $Sn(OH)_4$, носящій названіе мета-оловянной кислоты, нерастворимый въ водѣ и кислотахъ, кромѣ мета-оловянной кислоты существуетъ еще изомѣрное соединеніе — обыкновенная оловянная кислота, получаемая при примиваніи амміака къ раствору хлорнаго олова. Эти кислоты легко переходятъ одна въ другую, именно: въ присутствіи щелочей мета-оловянная переходитъ въ обыкновенную, — при дѣйствіи же кислотъ замѣчается обратный переходъ.

Хлорное олово, $SnCl_4$, получается въ безводномъ состояніи при дѣйствіи газообразнаго хлора на нагрѣтое олово и представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 120°, легко перегоняющуюся; такая жидкость дымитъ на воздухѣ, вслѣдствіе образованія кристаллическаго гидрата, $SnCl_4 \cdot 3H_2O$.

Двусѣрнистое олово, SnS_2, выдѣляется въ видѣ желтаго осадка при дѣйствіи сѣроводорода на соли окиси олова; сухимъ путемъ оно получается при возгонкѣ смѣси оловянной амальгамы съ сѣрнымъ цвѣтомъ и нашатыремъ въ видѣ золотисто-желтыхъ кристаллическихъ листочковъ и назыв. муссивнымъ золотомъ, употребляющимся, по причинѣ золотистаго цвѣта, для бронзировки. Ртуть и нашатырь примѣшиваются для предупрежденія образова-

ній однострнистаго олова.

Кромѣ упомянутаго примѣненія металлическое олово употребляется еще для легкаго припоя и, какъ составная часть, входитъ во многіе легкоплавкіе сплавы (2ч. олова и 1ч. свинца).

Мѣдь (Cu=63,4)

Мѣдь по малой химической энергіи приближается къ благороднымъ металламъ и, подобно имъ, встрѣчается въ самородномъ видѣ. Она принадлежитъ къ числу немногихъ металловъ, извѣстныхъ уже съ давнихъ поръ въ металлическомъ видѣ; ее знали въ глубокой древности, раньше желѣза, и употребляли въ особенности въ сплавахъ съ другими металлами, для изготовленія оружія и домашнихъ предметовъ. Это будетъ понятно уже изъ того, что мѣдь встрѣчается въ самородномъ состояніи и изъ нѣкоторыхъ другихъ природныхъ соединеній легко извлекается. Наиболѣе распространенной рудой является: мѣдный колчеданъ, $Cu_2S.Fe_2S_3$, мѣдный блескъ Cu_2S, малахитъ, $CuCO_3.Cu(OH)_2$, и наконецъ красная мѣдная руда, Cu_2O.

Изъ рудъ, не содержащихъ серы, металлическая мѣдь возстановляется углемъ; руды же, содержащія серу, предварительно обжигаются. Металлическая мѣдь обладаетъ особеннымъ краснымъ цвѣтомъ, от-

личающимъ её отъ другихъ металловъ; она очень гибка и вязка, такъ что изъ нея можно получить очень тонкіе листы и вытягивать проволоку на столько прочную, что имѣя діаметръ въ 1 миллиметръ, она разрывается лишь отъ груза въ 137 кілгр. Вслѣдствіе сильной вязкости, обработка мѣди напилкомъ становится очень затруднительной, ибо напилокъ тотчасъ же затирается. Уд. в. мѣди = приблизительно около 9; плавится она около 1000° (1075°C); въ расплавленномъ видѣ она поглощаетъ кислородъ, который при остываніи выдѣляетъ, такъ что въ ея массѣ образуются пузыри и происходитъ окисленіе съ поверхности. На воздухѣ она покрывается слоемъ основной углекислой мѣди; воды же мѣдь не разлагаетъ и не выдѣляетъ изъ нея водорода не только при обыкновенной, но и при высокой. Легче всего мѣдь растворяется въ азотной кислотѣ, при чемъ выдѣляетъ NO. Сѣрная кислота ни слабая, ни крѣпкая при обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ; при нагрѣваніи же-лишь крѣпкая, съ выдѣленіемъ сѣрнистаго газа, SO_2.

Соляная кислота при отсутствіи воздуха вовсе не дѣйствуетъ на мѣдь ни на холоду, ни при нагрѣваніи; при доступѣ же воздуха она растворяетъ ее. Амміакъ въ этихъ условіяхъ также растворяетъ мѣдь. Чистая мѣдь на практикѣ употребляется рѣдко, вслѣдствіе трудности обработки, а-преимущ-

щественно въ видѣ сплавовъ. Обыкновенная латунь или жесткая мѣдь состоитъ изъ 2-хъ частей мѣди и одной части цинка; она тверже мѣди и обработка ея легче. Бронза содержитъ Cu и Sn; она имѣетъ огромное практическое примѣненіе и обладаетъ различнымъ цвѣтомъ и различными физическими свойствами, смотря по относительному содержанію олова и мѣди; при избытѣ мѣди получается сплавъ жемтаго цвѣта и подмѣсь олова придаетъ мѣди столь значительную твердость и упругость, что сплавъ, содержащій 78ч. Cu и около 22ч. Sn, примѣняется для отливки колоколовъ. Подобные же сплавы идутъ для отливки артиллерійскихъ орудій. Для отливки статуй, а также различныхъ большихъ и малыхъ предметовъ украшенія, употребляютъ сплавы, содержащіе цинкъ, олово и мѣдь и носящіе названіе новой бронзы. Съ кислородомъ мѣдь даетъ двѣ степени окисленія: окись, CuO, и закись, Cu_2O; изъ нихъ самой прочной является окись.

Окись мѣди, CuO, получается въ видѣ чернаго порошка при накаливаніи мѣди на воздухѣ или при нагреваніи азотно-мѣдной соли; она легко отдаетъ кислородъ при высокой температурѣ и потому употребляется для анализа углеродистыхъ соединеній (органическій анализъ). Если къ раствору КОН примѣшать растворъ мѣдной соли, то получа-

ется голубой осадокъ гидрата окиси, $Cu(OH)_2$, который при нагрѣваніи легко распадается на воду и окись мѣди и потому при кипяченіи жидкости чернѣетъ; если же къ раствору соли окиси прилить KOH, то образуется основная соль; гидратъ окиси не растворимъ въ щелочахъ, но легко растворяется въ аммиакѣ, причемъ образуется синій растворъ, обладающій свойствомъ растворять клѣтчатку (Швейцеровъ реактивъ)

Если въ растворахъ солей присутствуетъ органическое вещество, напр. винная кислота, виноградный сахаръ и т.д. то осажденія щелочами не происходитъ, а образуется синій растворъ.

Сѣрнокислая мѣдь, $CuSO_4$,

получается раствореніемъ мѣдныхъ отбросовъ въ H_2SO_4 и называется мѣднымъ купоросомъ; она хорошо кристаллизуется въ большихъ голубыхъ кристаллахъ триклиноморфной системы съ 5ч H_2O, но изоморфна съ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, почему кристаллизаціей ихъ отдѣлить нельзя. Если въ растворъ мѣднаго купороса прибавлять избытокъ амміака, то жидкость принимаетъ великолѣпный темноголубой цвѣтъ — изъ нея, по прибавленіи спирта, осаждаются темно-голубые кристаллы купръ-аммонія, состава $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, которые при нагрѣваніи теряютъ часть амміака и воду, превращаясь въ вещество, состава $CuSO_4 \cdot 2NH_3$. Основываясь на свойствахъ этихъ со-

единений - растворять клѣтчатку -, помагаютъ то они содержатъ сложный радикалъ $\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > Cu SO_4$, въ которомъ какъ бы два пая водорода двухъ частицъ аммонія замѣщены мѣдью.

Азотнокислая мѣдь, $Cu(NO_3)_2$, получается раствореніемъ окиси, или металлической мѣди въ азотной кислотѣ. Она кристаллизуется съ $3H_2O$ въ большихъ ярко-красныхъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ и расплывающихся на воздухѣ.

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO + H_2O;\ 3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O.$$

Углекислая мѣдь, $CuCO_3$; средняя соль не извѣстна; при осажденіи же углекислыми щелочами растворовъ солей окиси мѣди, получается основная соль, состава $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Это же соединеніе встрѣчается въ природѣ подъ именемъ малахита. Другая основная соль, встрѣчающаяся въ природѣ, имѣетъ составъ $2CuCO_3 . Cu(OH)_2$ и извѣстна подъ названіемъ мѣдной лазури или лазуревого камня (Gari lazuli) употребляется, какъ краска.

Хлористая мѣдь, $CuCl_2$, получается раствореніемъ окиси въ соляной кислотѣ; она растворима въ водѣ и при испареніи раствора даетъ изумрудно-зеленыя кристаллы $CuCl_2 . 2H_2O$, которые при нагрѣваніи теряютъ воду и превращаются въ безводную $CuCl_2$ - зеленое не летучее тѣло.

Большая часть окисныхъ соединеній мѣди упот-

ребляются, какъ краски; изъ нихъ укажемъ на Швейнфуртскую и Шеелеву зелени, въ непостоянномъ составѣ которыхъ входятъ мышьяковисто-мѣдныя соли, вслѣдствіе чего онѣ весьма ядовиты.

Соединенія закиси мѣди:

Закись мѣди, Cu_2O, встрѣчается въ природѣ въ видѣ красной мѣдной руды; искусственно можно получить изъ окисныхъ солей въ присутствіи нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, при которыхъ амміакъ не даетъ осадка, такъ какъ эти органическія вещества окисляются на счетъ кислорода окиси, результатомъ чего и является осажденіе закиси мѣди въ видѣ свѣтло-краснаго порошка, нерастворимаго въ водѣ, но растворимаго въ HCl. Соли закиси мѣди безцвѣтны, но на воздухѣ быстро окрашиваются въ зеленый или голубой цвѣтъ вслѣдствіе окисленія.

Полухлористая мѣдь, Cu_2Cl_2. При нагрѣваніи раствора хлористой мѣди съ соляной кислотой и свободной мѣдью получается бурая жидкость, изъ которой по прибавленіи воды осѣдаетъ бѣлая полухлористая мѣдь. Она нерастворяется въ водѣ, но растворима въ HCl и NH_3; причемъ въ послѣднемъ случаѣ способна растворять CO и ацетиленъ C_2H_2.

Водородистая мѣдь, Cu_2H_2, получается въ видѣ бураго осадка, при дѣйствіи на нагрѣтый растворъ мѣднаго купороса фосфорноватистой кислоты,

H_3PO_2; она имѣетъ стремленіе окисляться.

Ртуть /Hg=200/

Въ природѣ встрѣчается рѣдко въ металлическомъ видѣ, иногда въ видѣ амальгамы, чаще всего въ соединеніи съ сѣрой, такъ называемая киноварь, HgS, въ Испаніи, Германіи, Америкѣ, Азіи.

Изъ киновари ртуть получается простымъ сожиганіемъ, при чемъ сѣра сгораетъ, а ртуть улетучивается и сгущается въ гипсовыхъ трубахъ. Изъ всѣхъ хорошо изученныхъ металловъ ртуть единственный жидкій при обыкновенной температурѣ металлъ; она серебрано-бѣлаго цвѣта; уд. вѣсъ ея = 13,6. При -40° ртуть застываетъ и превращается въ кристаллическій тягучій и ковкій металлъ, уд. в. 14,4. Ртуть кипитъ при 360°, но медленно улетучивается и при обыкновенной температурѣ; пары ея безцвѣтны и плотность ихъ по отношенію къ водороду = 100, слѣдовательно частица ея состоитъ изъ одного атома.

Чистая ртуть при обыкновенной температурѣ не измѣняется на сухомъ и влажномъ воздухѣ; нагрѣтая же до температуры кипѣнія она соединяется съ кислородомъ и медленно превращается въ красную окись. Она прямо соединяется съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ и сѣрой. Азотная кислота растворяетъ ртуть на холоду образуя соль закиси ртути, при нагрѣваніи

же и въ избыткѣ получается соль окиси. Слабая сѣрная кислота не дѣйствуетъ на ртуть, но крѣпкая при нагрѣваніи растворяетъ ее, выдѣляя SO_2. Соляная кислота безъ доступа воздуха также не дѣйствуетъ на ртуть, но въ присутствіи воздуха она даетъ хлористую ртуть, щелочи на нее не дѣйствуютъ. Обширное примѣненіе ртути заключается въ примѣненіи ея къ извлеченію руды золота и серебра. Кромѣ того, она употребляется для химическихъ и физическихъ цѣлей, при золоченіи и при наводкѣ зеркалъ амальгамою олова. Ртуть и ея соединенія ядовиты, производятъ слюнотеченіе, дрожаніе рукъ и другіе болѣзненные припадки; какъ лѣкарство употребляется въ медицынѣ. Ртуть двуѣ-атомна и съ кислородомъ образуетъ двѣ степени окисленія: окись ртути, HgO, и закись - Hg_2O.

Къ соединеніямъ окиси ртути относятся:

Окись ртути, HgO, получается въ видѣ краснаго кристаллическаго порошка при окисленіи ртути на воздухѣ при кипяченіи, а также при осторожномъ нагрѣваніи азотно-ртутной соли. Едкое кали осаждаетъ изъ солей окиси желтый аморфный порошокъ HgO, легко подвергающійся дѣйствію реагентовъ, чѣмъ кристаллическій. Она немного растворима въ водѣ и образуетъ щелочной растворъ.

Азотно-кислая ртуть, $Hg(NO_3)_2$, образуется при нагрѣваніи ртути съ избыткомъ азотной

кислоты или при растворении окиси въ азотной кислотѣ; при выпариваніи растворовъ надъ сѣрной кислотой выдѣляются кристаллы состава $2Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, расплывающіеся на воздухѣ; при дѣйствіи воды весьма легко разлагается съ образованіемъ основныхъ солей; при нагрѣваніи азотнокислая ртуть можетъ разлагаться до окиси.

Хлористая ртуть или сулема, $HgCl_2$, приготовляется въ большихъ количествахъ перегонкой тѣсной смѣси сѣрнортутной соли съ поваренной солью, причемъ она возгоняется въ видѣ бѣлой кристаллической массы; её можно получить и при нагрѣваніи ртути въ хлорѣ. Она растворима въ водѣ и кристаллизуется изъ горячаго насыщеннаго раствора въ длинныхъ кристаллахъ ромбической системы; плавится при 265°, а кипитъ при 300°. Сулема одинъ изъ сильнѣйшихъ металлическихъ ядовъ. Амміакъ осаждаетъ изъ раствора ея бѣлый осадокъ хлористаго Меркураммонія, NH_2HgCl: $2NH_3 + HgCl_2 = NH_4Cl + NH_2HgCl$.

Іодистая ртуть, HgS, получается въ видѣ краснаго кристаллическаго осадка при смѣшиваніи растворовъ солей окиси ртути съ іодистымъ каліемъ и употребляется, какъ краска; она растворяется въ избыткѣ KJ съ образованіемъ двойной соли.

Сѣрнистая ртуть, HgS, встрѣчается въ видѣ киновари и приготовляется въ большихъ ко-

личествахъ посредствомъ возгонки тѣсной смѣси ртути съ серой. Мокрымъ путемъ она получается при одновременномъ подогрѣваніи ртути съ серой и ѣдкимъ кали. Сѣроводородъ осаждаетъ изъ раствора ртутной соли черную аморфную сѣрнистую ртуть, которая при возгонкѣ получается красною и въ кристаллическомъ видѣ.

Къ соединеніямъ закиси ртути относятся:

Закись ртути, Hg_2O, осаждается при дѣйствіи щелочей изъ растворовъ солей закиси въ видѣ чернаго осадка, разлагающагося при дѣйствіи свѣта на желтую окись ртути и металлическую ртуть. Закись получается при растираніи каломели Hg_2Cl_2 съ ѣдкимъ кали. Главнѣйшая изъ солей закиси есть.

Полухлористая ртуть или **каломель**, Hg_2Cl_2, получающаяся въ видѣ аморфно-кристаллической массы при возгонкѣ тщательно истертой смѣси сулемы со ртутью; чтобы полученную каломель очистить отъ сулемы, её растираютъ и отмываютъ водой, такъ какъ каломель нерастворима въ водѣ. Плотность пара каломели = 117,6; вѣроятно, паръ состоитъ изъ смѣси равныхъ объемовъ пара ртути и сулемы, которыя при охлажденіи снова соединяются. Подтвержденіемъ этому можетъ служить тотъ фактъ, что нелетучія окисныя соединенія разлагаются легко при нагрѣваніи на ртуть и соединенія закиси и что въ возгонкѣ

каломели содержится нѣкоторое количество ртути и сулемы.

Азотно-ртутистая соль, $HgNO_3$,

образуется при обработкѣ на холоду избытка ртути азотной кислотой. Она растворима въ водѣ, но при нагрѣваніи съ ея избыткомъ и при продолжительномъ сохраненіи въ растворѣ она измѣняется, именно: въ растворъ переходитъ азотная кислота, а въ осадокъ, образующійся при этомъ, — основныя соли. $HgNO_3$ кристаллизуется въ таблиткахъ моноклинн. системы.

Хромово-кислая соль закиси ртути,

Hg_2CrO_4, образуется въ видѣ кирпично-краснаго осадка при дѣйствіи K_2CrO_4 на растворимую соль закиси ртути; при нагрѣваніи разлагается съ выдѣленіемъ кислорода и ртути, при чемъ получается Cr_2O_3, окрашенная въ ярко зеленый цвѣтъ.

Для распознаванія соединеній ртути существуютъ нѣкоторыя характерныя реакціи. При нагрѣваніи ихъ съ содой въ стеклянной трубкѣ они выдѣляютъ ртуть, которая возгоняется въ видѣ металлическихъ шариковъ. Если въ растворъ соли ртути опустить мѣдную пластинку, то на ней осаждается металлическая ртуть въ видѣ сѣраго слоя, который при растираніи получаетъ металлическій блескъ.

Серебро $Ag = 107,66$.

Серебро извѣстно съ давнѣйшихъ временъ; оно встре-

чается въ самородномъ видѣ, хотя довольно рѣдко, гораздо большее же количество его находится въ соединеніи съ сѣрой, въ особенности въ видѣ сѣрнистаго серебра, Ag_2S; кромѣ того оно встрѣчается еще въ соединеніи съ мышьякомъ, сурьмой и въ видѣ хлористаго или рогового серебра, $AgCl$, и бромистаго, $AgBr$, и т.д.

Въ небольшихъ количествахъ серебро находится, какъ намъ уже извѣстно, еще въ свинцовомъ блескѣ и оно переходитъ въ выплавленный свинецъ, изъ котораго и добывается, если тамъ его содержится до 0,01%. Способъ, посредствомъ котораго отдѣляютъ серебро отъ свинца, основывается на томъ, что сплавъ свинца и серебра плавится легче, нежели чистый свинецъ. Поэтому расплавленному металлу даютъ охладиться, при чемъ чистый свинецъ твердѣетъ вначалѣ; его вычерпываютъ и оставшійся сплавъ обрабатываютъ подобнымъ же образомъ, пока онъ не будетъ заключать 1% серебра; тогда его подвергаютъ такъ называемому трибованію, состоящему въ томъ, что сплавъ плавятъ въ отражательной печи; ея подъ приготовленъ изъ пористой массы (костяной или древесной золы); во время плавленія мѣхами вдувается воздухъ. Свинецъ окисляется; окись (свинцовый глётъ) плавится и частью всасывается пористой массой (капелью), частью же выпускается изъ печи. Къ концу операціи, когда свинца осталось уже весьма немного, расплавленный же-

тамъ бываетъ покрытъ тонкимъ слоемъ окиси свинца; наконецъ она разрывается, принимая радужный оттенокъ, и окрашиваетъ блестящую поверхность серебра; это явленіе называется бичкованіемъ серебра; оно показываетъ, что операція близко къ концу.

Серебряныя руды въ Гарцѣ и въ Рудныхъ горахъ содержатъ мѣдь; ихъ обжигаютъ, плавятъ и получаютъ такимъ образомъ такъ называемый купферъ-штейнъ, состоящій изъ сѣрнистыхъ соединеній серебра, мѣди и желѣза. Его обжигаютъ въ отражательныхъ печахъ и обожженную массу, содержащую съ окисями мѣди и желѣза сѣрно-серебряную соль, обрабатываютъ водой. Изъ воднаго раствора серебро осаждаютъ мѣдью.

Добываютъ серебро изъ рудъ еще способомъ хлорированія, состоящимъ въ томъ, что содержащееся въ рудѣ серебро переводятъ въ хлористое сухимъ или мокрымъ путемъ. Извлеченіе серебра изъ хлористаго соединенія сухимъ путемъ состоитъ въ возстановленіи AgCl желѣзомъ, при чемъ прибавляютъ къ массѣ ртути, растворяющей серебро, но не дѣйствующей на другія подмѣси. Ртуть, содержащая въ растворѣ серебро, перегоняется; серебро остается, а ртуть улетучивается. Для извлеченія серебра мокрымъ путемъ, менѣе употребляющійся способъ, его сперва переводятъ въ хлористое перемѣшиваніемъ руды въ растворѣ поваренной соли, тогда при испареніи поваренная соль пре-

вращаетъ серебро руды въ хлористое; затѣмъ серебро изъ раствора выдѣляется при посредствѣ хлѣба.

Чистое серебро представляетъ собою сильно блестящій бѣлый металлъ, не окисляющійся на сухомъ и влажномъ воздухѣ, даже въ расплавленномъ состояніи. Жидкое расплавленное серебро обладаетъ свойствомъ поглощать кислородъ, котораго оно можетъ растворить до 22 своихъ объемовъ; при затвердѣваніи оно выдѣляетъ кислородъ, при чемъ жидкое серебро разбрызгивается во всѣ стороны. При весьма высокой температурѣ серебро улетучивается и его можно перегонять, нагрѣвая въ пламени гремучаго газа; пары его свѣтло-голубого цвѣта. При плавленіи серебро сокращается, почему кусокъ его плаваетъ на расплавленномъ металлѣ. Оно лучшій проводникъ тепла и электричества и такъ тягуче, что одинъ граммъ его можетъ быть вытянутъ въ проволоку длиною въ 2,600 метровъ.

Съ сѣрою оно легко вступаетъ въ соединеніе; поэтому серебряные предметы чернѣютъ на воздухѣ, содержащемъ сѣрнистый водородъ. Хлоръ дѣйствуетъ на него при обыкновенной температурѣ, сѣрная кислота при нагрѣваніи дѣйствуетъ такъ же, какъ на мѣдь; азотная кислота легко растворяетъ его въ азотно-серебряную соль, съ выдѣленіемъ окиси азота.

Галоидныя кислоты дѣйствуютъ на серебро, при чемъ выдѣляется водородъ, но это дѣйствіе скоро оса-

навливается вслѣдствіе того, что галоидныя соединенія серебра нерастворимы ни въ водѣ, ни въ кислотахъ и поэтому предохраняютъ остальную массу металла отъ дальнѣйшаго дѣйствія кислоты.

Чистое серебро слишкомъ мягко для выдѣлки изъ него монетъ и вещей; небольшое количество мѣди возвышаетъ его твердость; не оказывая вліянія на его красивый бѣлый цвѣтъ. Русскіе рубли содержатъ 12½% мѣди, а мелкая монета 50%. Прусскіе талеры, южно-германскіе и австрійскіе гульдены — 10% мѣди, столько же и французская монета, англійская же только — 7,5%. Серебро съ кислородомъ даетъ три соединенія: закись, окись и перекись.

Закись серебра, Ag_4O, представляетъ черный порошокъ, весьма легко разлагающійся на серебро и окись серебра.

Окись серебра, Ag_2O, есть сильное основаніе; её получаютъ въ видѣ бураго осадка при прибавленіи къ раствору азотнокислаго серебра одной соли ѣдкаго кали, она немного растворима въ водѣ, водный растворъ $Ag(OH)$ имѣетъ щелочную реакцію. Серебро легко окисляется озономъ, при чемъ происходитъ черная окраска.

Перекись серебра, Ag_2O_2; она выдѣляется, при смѣшеніи съ соляною кислотою, хлоръ и растворяется въ водномъ аммиакѣ, при чемъ выдѣляется

азотъ и образуется окись серебра.

Азотно-серебряная соль, $AgNO_3$, получается при растворении серебра въ азотной кислотѣ средней крѣпости; при выпариваніи раствора она кристаллизуется въ прозрачныхъ табличе-образныхъ кристаллахъ ромбической системы; она растворяется въ одинаковомъ съ нею вѣсѣ холодной воды и въ четырехъ частяхъ кипящаго спирта. При нагрѣваніи она плавится. Вылитая въ форму палочекъ, она извѣстна подъ названіемъ адскаго камня. На солнечномъ свѣтѣ, именно въ прикосновеніи съ органическими веществами, она чернѣетъ, отчасти разлагаясь; поэтому она окрашиваетъ кожу въ черный цвѣтъ; пользуясь этимъ свойствомъ её употребляютъ для метки бѣлья.

Хлористое серебро, $AgCl$, встрѣчается въ видѣ минерала подъ названіемъ роговое серебро; его получаютъ въ видѣ творожистаго осадка, приливая соляную кислоту или растворъ поваренной соли къ раствору серебра. Въ прикосновеніи съ цинкомъ и слабою сѣрной кислотой, оно легко возстановляется въ металлическое серебро. Подвергнутое дѣйствію свѣта, оно принимаетъ фіолетовый цвѣтъ, который при долгомъ продолжительномъ дѣйствіи свѣта дѣлается все темнѣе и темнѣе: при этомъ оно подвергается разложенію съ выдѣленіемъ небольшого

количества хлора; это разложеніе идетъ быстрѣе въ присутствіи органическихъ веществъ, и на этомъ свойствѣ основано употребленіе его въ фотографіи.

Хлористое серебро плавится при 260° и застываетъ при охлажденіи въ роговую массу; при большей высокой температурѣ оно улетучивается. Въ водѣ оно совершенно не растворимо, но оно замѣтно растворяется въ крѣпкой соляной кислотѣ и въ растворѣ поваренной соли. Въ аммiакѣ и въ растворѣ сѣрноватистокатрiевой соли оно растворяется весьма легко. Поэтому сѣрноватисто-натрiевая соль употребляется въ фотографiи для фиксированiя изображенiй, при чемъ нечувствительное свѣтомъ хлористое серебро растворяется, а изображеніе остаётся.

Бромистое серебро, AgBr,

встрѣчается въ видѣ минерала въ Америкѣ. При прибавленіи растворимаго бромистаго металла къ раствору серебра, оно получается въ видѣ осадка, свойства котораго одинаковы съ хлористымъ серебромъ; только въ аммiакѣ оно растворимо нѣсколько труднѣе.

Iодистое серебро, AgI,

образуется при растворѣніи серебра въ крѣпкой iодисто-водородной кислотѣ; при охлажденіи раствора AgI выдѣляется въ октаэдрахъ. При осажденіи раствора серебра растворомъ iодистаго металла серебро выдѣляется въ видѣ желтоватаго порошка, почти не растворимаго въ аммiа-

лать, но легкорастворяющагося въ растворѣ сѣрноватисфокалиевой соли.

Сѣрнистое серебро, Ag_2S, встрѣчается въ природѣ въ кубическихъ кристаллахъ подъ названіемъ серебрянаго блеска. Оно получается въ видѣ чернаго порошка при пропусканіи сѣрнистаго водорода въ растворъ серебрянаго соли. Присутствіе серебра въ растворѣ открывается легко. Соляная кислота осаждаетъ изъ раствора творожистый осадокъ хлористаго серебра, нерастворимый въ соляной кислотѣ, но растворяющійся въ аммiакѣ. Если въ серебряный растворъ внести цинкъ, желѣзо, или ртуть, то серебро осаждается. Передъ паяльною трубкою на углѣ серебряныя соединенія даютъ бѣлые корольки чистаго серебра.

Металлы группы золота.

Къ этой группѣ металловъ относятся: золото, платина и такъ называемые платиновые металлы (палладій, родій, рутеній, иридій); мы разсмотримъ только золото и платину.

Золото. Au 196,2

Золото встрѣчается почти исключительно въ самородномъ видѣ, преимущественно въ землахъ древнѣйшихъ наносовъ и кристаллическихъ горныхъ породъ и въ пескѣ, происшедшемъ вслѣдствіе ихъ рас-

рушенія. Ртуть весьма распространено въ природѣ, но только въ немногихъ мѣстностяхъ оно получается въ болѣе значительномъ количествѣ. Въ Трансильваніи попадается рѣдкій минералъ въ которомъ золото находится въ соединеніи съ теллуромъ. Кромѣ того, золото въ маломъ количествѣ заключается почти во всякомъ колчеданѣ и до открытія золотыхъ пріисковъ въ Калифорніи и Австраліи, его добывали и изъ колчедановъ. Золото добывается изъ золотоноснаго песку промывкой: легкій песокъ отмывается водою, а тяжелыя частицы золота остаются на днѣ. Твердыя породы, заключающія золото, разбиваются въ порошокъ; его отмываютъ водою, и изъ остатка извлекаютъ золото ртутью, въ которой оно растворимо. Изъ амальгамы золота ртуть выдѣляютъ перегонкой. Золото красивого желтаго цвѣта, сильно блеститъ и при томъ такое мягко, какъ и свинецъ. Уд. в. его = 19,3; оно плавится при сильномъ бѣлокаильномъ жарѣ, а при высшей температурѣ улетучивается. Золото самый тягучій изъ всѣхъ металловъ; изъ него можно вытянуть чрезвычайно тонкую проволоку и выбить весьма тонкіе листы, которые пропускаютъ зеленоватый свѣтъ. При какой бы то ни было температурѣ золото на воздухѣ не измѣняется; сѣра на него не дѣйствуетъ, какъ на серебро; всѣ кислоты, исключая сѣрной, не производятъ на него дѣйствія; но оно легко растворяется въ царской

водкѣ и въ жидкостяхъ, въ которыхъ выдѣляется хлоръ.

Химически чистое золото получаютъ, растворяя продажное въ царской водкѣ и прибавляя въ растворъ зеленаго купороса, отчего золото осаждается въ видѣ бураго порошка: $2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$.

Чистое золото слишкомъ мягко для обработки, поэтому его сплавляютъ съ серебромъ или мѣдью, отчего оно дѣлается тверже и легче плавится.

Изъ соединеній золота важнѣйшее:

Хлорное или трехлористое золото, $AuCl_3$ его получаютъ въ видѣ бурой расплывающейся массы, при раствореніи золота въ царской водкѣ и выпариваніи раствора до сухо. Оно соединяется со многими хлористыми соединеніями, образуя двойныя соли; какъ напр: $AuCl_3 \cdot KCl$, $AuCl_3 \cdot NaCl \cdot H_2O$. Если нагрѣть трехлористое золото до 238°, температуры плавленія олова, то два атома хлора выдѣляются и остается соединеніе $AuCl$.

Однохлористое золото; оно бѣлаго цвѣта и въ водѣ не растворяется. При дѣйствіи на него ѣдкаго кали, оно превращается въ фіолетовый порошокъ.

Закись золота, Au_2O, которая не образуетъ солей. При слабомъ нагрѣваніи раствора золота съ жженою магнезіею, получается бурый порошокъ.

Окись золота, Au_2O_3. Это соединеніе распадается при слабомъ нагрѣваніи и даже при долгомъ дѣйствіи свѣта на золото и кислородъ. Окись золота

имѣетъ характеръ кислоты и даетъ соли. Золотокалиевая соль, $KAuO_2$, легко получается въ кристаллическомъ видѣ. Прибавляя къ раствору хлорнаго золота окиси магнія и обработывая полученный осадокъ магнезіально-золотой соли небольшимъ количествомъ азотной кислоты, получимъ гидратъ, $Au(OH)_3$, въ видѣ бураго порошка, который при 100° теряетъ воду и даетъ окись золота. Хлорное золото, при дѣйствіи на него амміака, даетъ желтый бурый порошокъ гремучаго золота, который при слабомъ нагрѣваніи и затѣмъ ударѣ молоткомъ чрезвычайно сильно взрывается. Для опредѣленія золота въ растворѣ, прибавляютъ къ нему растворъ желѣзнаго купороса, причемъ золото осаждается въ видѣ металлическаго порошка, который легко сплавляется передъ паяльною трубкою въ металлическій корольекъ. Далѣе, золото узнается по образованію золотого или кассіева пурпура, при прибавленіи къ раствору золота смѣси однохлористаго олова.

Платина /Pt=196,7/

Платина, сравнительно, рѣдкій металлъ; она встрѣчается въ самородномъ состояніи въ наносномъ пескѣ, въ видѣ маленькихъ зеренъ, на Уралѣ, о-въ Борнео, въ Новой Гренадѣ и въ Бразиліи. Обыкновенно она нечиста, но сплавлена съ желѣзомъ и такъ называемыми платиновыми металлами. Первоначальная ея залежи-вѣроятно древ-

нія насыщенныя породы, въ которыхъ её, впрочемъ, досыпоръ не находили. Древнѣйшій способъ выдѣленія платины изъ этой руды состоитъ въ томъ, что руду обработываютъ царской водкой. Кислый растворъ разбавляютъ нашатыремъ и выдѣлившійся осадокъ двойной соли хлористой платины и нашатыря, $2NH_4Cl.PtCl_4$, высушиваютъ и прокаливаютъ, причемъ платина остается въ видѣ пористой массы, называемой губчатой платиной. Ее сильно сдавливаютъ и проковываютъ въ накаленномъ состояніи, причемъ отдѣльныя частицы ея свариваются, подобно какъ въ железѣ и она дѣлается плотной и мягкой. Въ новѣйшее время платиновую руду сплавляютъ въ извѣстковомъ тиглѣ пламенемъ гремучаго газа; при этомъ образуется сплавъ платины съ родіемъ и иридіемъ, а другія примѣси руды или улетучиваются при высокой температурѣ, или всасываются стѣнками тигля. Этотъ сплавъ имѣетъ нѣкоторыя преимущества передъ платиною; онъ тверже ея и даже въ царской водкѣ растворяется трудно.

Платина обладаетъ оловянно-бѣлымъ цвѣтомъ, не измѣняется на воздухѣ и плавится только въ пламени гремучаго газа; ея уд. в. = 21,5. Кислоты на нее не дѣйствуютъ, кромѣ царской водки она растворима. Ни смотрѣ на этихъ свойствъ и по причинѣ ея трудноплавкости, она употребляется для химическихъ сосудовъ.

Щелочи на нее дѣйствуютъ при каливаніи ея.

Платина имѣетъ свойство сгущать на своей поверхности газы, особенно когда она находится въ мелко-раздробленномъ состояніи; если поместить губчатую платину въ горючій газъ, то она вскорѣ накаливается и воспламеняетъ газовую смѣсь. Этимъ свойствомъ обладаетъ еще въ высшей степени платиновая чернь, черный порошокъ, получающійся при дѣйствіи соды и сахара на кипящій растворъ хлористой платины.

Платина образуетъ, двѣ окиси, соотвѣтствующія хлористымъ соединеніямъ.

Однокись платины, PtO, и **двуокись**, PtO_2, обѣ съ трудомъ получаются въ чистомъ состояніи и легко распадаются на кислородъ и платину; обѣ суть основанія, соли которыхъ еще мало изслѣдованы.

Четырехъ-хлористая платина, $PtCl_4$, представляетъ важнѣйшее соединеніе этого металла; изъ него получаются всѣ остальныя. Платина растворяется въ царской водкѣ съ красно-желтымъ цвѣтомъ. При выпариваніи раствора, получаются кристаллы, $PtCl_4 . 2HCl$; при нагрѣваніи они выдѣляютъ хлористый водородъ, а четырехлористая платина получается въ видѣ бурой расплывчатой массы. Она образуетъ съ хлористыми щелочными металлами двойныя соли, изъ которыхъ соли калія, рубидія, цезія и аммонія весьма трудно растворяются въ водѣ и кристаллизуются въ безводномъ состояніи въ кубахъ. Платиновая

соль кристаллизуется въ легко растворимыхъ большихъ кристаллахъ: $2NaCl.PtCl_4.9H_2O$.

Если подвергать четырехъ-хлористую платину температурѣ въ 200, то она выдѣляетъ половину хлора и превращается въ двухлористую платину, $PtCl_2$, нерастворимый въ водѣ зеленый порошокъ.

При дѣйствіи амміака на двухъ-хлористую платину, полученъ цѣлый рядъ замѣчательныхъ соединеній, содержащихъ платину, водородъ и азотъ, и соединяющихся съ кислотами, на подобіе амміака, въ хорошо кристаллизующіяся соли. Эти платиновыя основанія можно разсматривать, какъ соединенія аммонія, въ которомъ водородъ частью замѣщенъ двухъ атомною или четырехъ-атомною платиною.

КОНЕЦЪ.

Издатель: Данценко

A. A.
HOJUV

Дополнительныя свѣдѣнія.

Въ этой статьѣ мы разсмотримъ нѣкоторыя важнѣйшія свойства солей и окисловъ, которыхъ по различнымъ причинамъ нельзя было изложить въ самомъ курсѣ.

1.

Къ характеристикѣ металловъ.

Всѣ элементы мы распредѣляли на два большіе ряда: металлы и металлоиды, различные по свойствамъ своихъ кислородныхъ соединеній. Въ характеристикѣ этихъ двухъ рядовъ мы говорили, что окислы одного и того же ряда въ большинствѣ случаевъ не соединяются между собой, по крайней мѣрѣ съ образованіемъ прочныхъ химическихъ соединеній, напротивъ окислы различныхъ рядовъ соединяются между собою, образуя поваренныя соединенія — соли. Металлическими окислами мы называли члены того изъ этихъ рядовъ, окислы котораго, соединяясь съ водой, давали гидраты, обладающіе основными свойствами, опытываемыми нами главнымъ образомъ подѣйствію на лакмусовую бумажку, которая при этомъ измѣняла свой красный цвѣтъ въ синій, а также и по нѣкоторымъ другимъ признакамъ (разложеніи токомъ, в кусѣ и пр.). Въ подробности эту

го раздѣленія мы вдаваться не будемъ, такъ какъ объ этомъ уже было сказано въ статьѣ объ окисляхъ въ прошлогоднемъ курсѣ; во всякомъ случаѣ при изученіи всего курса мы могли замѣтить постепенную измѣняемость свойствъ элементовъ и ихъ соединеній и приближеніе ихъ отъ металлоидныхъ къ металлическимъ. Особенно рельефно это измѣненіе выступаетъ въ группѣ азота, гдѣ крайніе члены Азотъ и Висмутъ столь близко подходятъ по свойствамъ соединеній къ элементамъ противоположныхъ категорій въ то время, какъ азотъ является элементомъ съ сильными металлоидными свойствами, Bi проявляетъ ихъ лишь въ слабой степени, наоборотъ металлическія свойства въ немъ чрезвычайно развиты. Такимъ образомъ положительныхъ признаковъ для характеристики металловъ и металлоидовъ нѣтъ, остаются лишь нѣкоторые внѣшніе признаки: непрозрачность, блескъ и особенно ковкость, т.е. способность подъ ударами молота измѣнять свою форму безъ разрываетей. Металлы способны образовать сплавы, которые во всемъ показываютъ аналогію съ неопредѣленными соединеніями и поэтому при ихъ образованіи слѣдуетъ ожидать проявленія химическаго сродства, что дѣйствительно и наблюдается. Хотя сплавы не слѣдуютъ законамъ эквивалентности, кратныхъ пропорцій и др., но тѣмъ не менѣе, что это не смѣсь, на это указываютъ признаки, кото-

фыми характеризуется смѣсь и которые здѣсь часто нарушены, именно свойства сплавовъ послѣ остыванія отличаются отъ свойствъ металловъ, изъ составляющихъ; такъ вообще замѣчается, что точка плавленія сплава ниже точки плавленія всѣхъ элементовъ въ него входящихъ, тогда какъ для смѣси слѣдовало бы ожидать среднюю температуру плавленія. Напр. (Pb) свинецъ плавится при 325°, а олово при 228°, тогда какъ сплавъ изъ этихъ металловъ имѣетъ точку плавленія 185°; это пониженіе достигаетъ иногда очень порадительныхъ контрастовъ, напр. сплавъ Sn (плав. при 228°) и Bi (т. пл 267°) плавится при 90°, а прибавка небольшого количества кадмія (Cd) понижаетъ температуру плавленія до 65°. Такое измѣненіе свойствъ показываетъ проявленіе химическаго сродства, это проявленіе выражается также и выдѣленіемъ тепла при образованіи сплавовъ, напр., если возьмемъ ртуть (Hg), которая при обыкновенной температурѣ представляется жидкимъ металломъ и будемъ растворять въ ней Na, то замѣтимъ такое сильное выдѣленіе тепла, что Na при этомъ загорается. Ртуть вообще способна растворять въ себѣ многіе металлы, т.е. образовать съ ними сплавы, эти сплавы называются вообще сортутками или амальгамами. Наконецъ послѣднее, что говоритъ въ пользу сплава, какъ химическаго соединенія, это то, что при извѣстномъ отношеніи взятыхъ элементовъ онѣ способны кристаллизоваться

приводить низкими температурами. Употребление некоторых сплавов въ качестве припоя на этомъ именно и основано, такъ какъ при остываніи они, вслѣдствіе кристаллизаціи, образуютъ жидкую кашицу, которая не течетъ и потому съ удобствомъ можетъ быть наложена на требуемое мѣсто.

2.

Объ окислахъ. Номенклатура для металлоидныхъ окисловъ вообще направильна, что ведетъ къ большимъ неудобствамъ, такъ напр., принято характеризовать кислоту, соотвѣтствующую высшему окислу, окончаніемъ „ная"; но если съ теченіемъ времени получается напр. соединеніе съ большимъ содержаніемъ кислорода, то приходится употреблять неудобныя приставки, как ов „надъ", употребляющаяся для обозначенія такъ называемой надъ-сѣрной кислоты и т. под. Для металлическихъ окисловъ номенклатура установлена гораздо правильнѣе. Если имѣется нѣсколько степеней окисленія, то окисью называется такая, которая при дѣйствіи на нее кислоты даетъ соотвѣтственную ей соль, т. е. при этомъ образуется въ результатѣ реакціи только два тѣла — именно соль и, какъ всегда при образованіи солей, выдѣляется вода. Напр. для серебра извѣстны три степени окисленія: Ag_4O, Ag_2O и Ag_2O_2; при дѣйствіи на них H_2SO_4 они всѣ дадутъ Ag_2SO_4, но при дѣйствіи на первую изъ нихъ кромѣ Ag_2SO_4 и H_2O выдѣляется еще металлическое серебро (Ag):

$$Ag_4O + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2O + Ag_2$$

при дѣйствіи на Ag_2O получается:

$$Ag_2O + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2O$$

и наконецъ, употребляя послѣдній окисель, будемъ имѣть:

$$Ag_2O_2 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2O + O.$$

Разсматривая эти реакціи, замѣчаемъ, что наиболѣе просто идетъ реакція съ Ag_2O, она и будетъ нормальнымъ видомъ Ag съ кислородомъ; ему то и придаютъ названіе Окись, остальныя же будемъ называть Закисью и Перекисью, соображаясь съ количествомъ содержащагося въ нихъ кислорода и называя закисью соединенія съ меньшимъ содержаніемъ кислорода, чѣмъ въ нормальной окиси и перекисью - съ большимъ. Такимъ образомъ здѣсь строго опредѣляется, такъ сказать, постоянная точка отсчета. Если случится, что металлъ имѣетъ двѣ степени окисленія, какъ напр. Cu_2O и CuO, дающія соотвѣтственныя соли, то низшая изъ нихъ называется закисью, а высшая — Окисью.

3.

О солях. Всѣ извѣстныя намъ соли, за исключеніемъ лишь кремнекислыхъ, болѣе или менѣе растворимы въ водѣ, причемъ каждая соль растворяется въ данномъ объемѣ воды въ различныхъ количествахъ, не превышающихъ однако нѣкоторого максимума, называемаго предѣломъ растворимости соли. У разныхъ солей предѣлъ этотъ различенъ; для однѣхъ онъ великъ, какъ на-

примѣръ, для NaCl, одна часть которой растворима въ 3 частяхъ воды, — мы называемъ такія соли легко растворимыми, для другихъ же онѣ очень малы, напр. одна вѣсовая часть $BaSO_4$ растворима въ 400000 в. ч. воды — такія соли мы называемъ трудно растворимыми или просто нерастворимыми. Но каковъ бы ни былъ предѣлъ растворимости соли, лишь только количество этой соли въ растворѣ превыситъ этотъ предѣлъ, то избытокъ ея выдѣляется изъ раствора, обыкновенно въ кристаллическомъ видѣ. Соль, какъ говорятъ, „выкристаллизовывается". Вотъ эта способность солей кристаллизоваться при выдѣленіи изъ растворовъ представляетъ особый интересъ, не только въ теоретическомъ отношеніи, но и въ практическомъ, такъ какъ кристаллизація представляетъ собой вѣрнѣйшій и легчайшій способъ полученія соли въ чистомъ видѣ. Для того, чтобы соль выкристаллизовывалась изъ раствора, кромѣ того условія, чтобы количество ея въ растворѣ превышало предѣлъ растворимости, необходимо еще и другое условіе: присутствіе готовыхъ кристалловъ этой же соли или другой какой, кристаллизующейся въ той же формѣ. Обыкновенно, если мы выпариваемъ насыщенный растворъ какой нибудь соли и тѣмъ уменьшаемъ количество растворителя, то кристаллизація не заставитъ себя ждать и случаетъ же происходитъ, хотя, повидимому, готовыхъ кристалловъ этой соли въ растворѣ не было; но отсутствіе

кристалловъ въ этомъ случаѣ только растущеся, такъ какъ микроскопическія изслѣдованія показали, что въ атмосферной пыли постоянно находятся мелкіе кристаллы всевозможныхъ формъ. Поэтому, если взять предосторожности, чтобы атмосферная пыль не попадала въ растворъ, то можно достигнуть того, что онъ не выдѣлитъ кристалловъ, хотя количество заключающейся въ немъ соли будетъ значительно превышать предѣлъ растворимости ея. Такіе растворы, называемые вообще пресыщенными, особенно легко образуетъ сѣрнокислый натръ. Если насытить SNa_2O_4 воду при кипяченіи, затѣмъ слить этотъ растворъ въ колбочку, горлышко которой заткнуто ватой, то онъ при охлажденіи до обыкновенной температуры и даже ниже не будетъ выдѣлять кристалловъ, даже если взбалтывать его, но если только привести его въ непосредственное соприкосновеніе съ воздухомъ, или помѣшать палочкой, то кристаллизація произойдетъ почти мгновенно: отъ стѣнокъ колбы тотчасъ же начнутъ расти длинныя призмы моноклинической системы и черезъ нѣсколько секундъ весь растворъ, какъ бы застынетъ; при этомъ замѣтно ощущается повышеніе температуры. Въ этомъ примѣрѣ было упомянуто, что Na_2SO_4 кристаллизуется въ призмахъ моноклинической системы, другія же соли кристаллизуются въ иныхъ формахъ и системахъ, но обыкновенно каждая соль кристаллизуется въ одной какой нибудь опредѣленной формѣ; такъ напр., хлористый натрій кристаллизуется

всегда въ правильной системѣ - въ кубахъ; квасцы - въ правильныхъ октаэдрахъ и т.д. Поэтому по кристаллической формѣ соли можно судить до нѣкоторой степени о природѣ ея; впрочемъ есть и исключенія изъ этого правила: нѣкоторыя вещества способны кристаллизоваться въ двухъ формахъ, относящихся иногда къ двумъ различнымъ системамъ, напр., сѣра кристаллизуется при извѣстныхъ условіяхъ, то въ ромбическихъ октаэдрахъ, то въ моноклинической призмахъ; также природный углекислый кальцій встрѣчается въ ромбоэдрахъ гексагональной системы (исландскій шпатъ) и въ видѣ кристалловъ ромбической системы. Поэтому такія тѣла, какъ сѣра и $CaCO_3$ называются диморфными (двуформенными). Если тѣла кристаллизуются болѣе, чѣмъ въ двухъ формахъ, то они называются полиморфными. Болѣе важнымъ для химіи является тотъ случай, когда различныя соли одинаковаго состава кристаллизуются въ одной и той же формѣ; такое явленіе называется изоморфизмомъ, а соли, у которыхъ оно наблюдается, называются изоморфными одна съ другой. Такъ, наприм., галоидныя соединенія щелочныхъ металловъ кристаллизуются всѣ въ правильной системѣ - въ кубахъ и потому изоморфны другъ съ другомъ. Если соединенія, упомянутыя въ этомъ примѣрѣ, будутъ находиться одновременно въ растворѣ и совмѣстно выдѣляться изъ него, то каждое соединеніе будетъ кристаллизоваться отдѣльно, т.е. всякій

кристаллъ будетъ заключать въ себѣ только одно какое нибудь соединеніе щелочного металла съ галогидомъ. Но есть такія соли, въ которыхъ явленіе изоморфизма проявляется въ болѣе сильной степени: онѣ могутъ, выдѣляясь совмѣстно изъ смѣси, образовать изоморфныя смѣси, т.е. такіе кристаллы, въ которыхъ одновременно заключается смѣсь нѣсколькихъ изоморфныхъ солей въ различныхъ, но эквивалентныхъ отношеніяхъ. Примѣромъ изоморфныхъ смѣсей является довольно распространенный минералъ доломитъ, кристаллы котораго содержатъ смѣсь двухъ солей $CaCO_3$ и $MgCO_3$ въ различныхъ отношеніяхъ. Изоморфизмъ этого рода проявляется иногда настолько сильно, что изоморфныя смѣси образуются такими солями, кристаллическія формы которыхъ не совсѣмъ тождественны. Такъ, напр., $CuSO_4$ и $FeSO_4$ кристаллизующіяся въ триклинической системѣ, образуютъ изоморфныя смѣси, хотя они у нихъ кристалловъ неодинаковы. Явленія изоморфизма имѣютъ значеніе въ теоретическомъ отношеніи, что изъ ряда наблюденій, начатыхъ еще Мичерлихомъ въ 1819 г. оказалось, что кристаллизоваться въ одинаковыхъ формахъ и при томъ образовать изоморфныя смѣси могутъ только тѣ соединенія, которыя составлены по одному плану и изъ сходственныхъ элементовъ. Дѣйствительно $CaCO_3$ и $MgCO_3$ составлены по одному плану и содержатъ сходственные элементы, точно также и $CuSO_4$ съ $FeSO_4$ и поташъ

образуютъ изоморфныя смѣси, но $Bi(NO_3)$ и KNO_3 составлены не по одному плану и не всѣ ихъ элементы сходственны, поэтому они не могутъ образовать изоморфныхъ смѣсей. Еще болѣе разительнѣй примѣръ изоморфизма представляютъ квасцы. Обыкновенными квасцами наз. двойная соль сѣрнокислаго алюминія и сѣрнокислаго калія: $Al_2(SO_4)_3 K_2SO_4$; она кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ съ 24 частицами кристаллизаціонной воды. Этимъ квасцамъ соотвѣтствуетъ цѣлый рядъ другихъ, въ которыхъ вмѣсто алюминія можетъ стоять: Mn, Fe, Cr ..., вмѣсто K, Na, NH_4, Li, Rb .... Всѣ эти квасцы построены по одному плану и содержатъ сходственные элементы, кристаллизуются въ октаэдрахъ съ 24 ч. воды и очень легко образуютъ изоморфныя смѣси. Такъ, если октаэдръ хромовыхъ квасцовъ, темнаго цвѣта, опустить въ насыщенный растворъ обыкновенныхъ квасцовъ, то на немъ нарастаетъ правильный слой этихъ послѣднихъ и тогда въ результатѣ получится хорошо образованный октаэдръ, верхніе слои котораго безцвѣтны, а внутренность темнаго цвѣта.

Такъ какъ законъ изоморфизма обнимаетъ множество фактовъ и не имѣетъ исключеній, слѣдовательно имѣетъ характеръ общности, то изъ него можно вывести обратное заключеніе: если двѣ соли образуютъ изоморфныя смѣси, то онѣ со-

ставлены по одному плану и содержатъ сходственные элементы. Примѣненіе этого заключенія составляетъ одинъ изъ пріемовъ, съ помощію которыхъ установленъ составъ многихъ химическихъ соединеній. Такъ, напр., въ 1861 г. былъ открытъ съ помощью спектроскопа элементъ (Tl) таллій. При изслѣдованіи оказалось, что онъ даетъ два ряда солей, между тѣмъ изъ его хлористыхъ соединеній было анализировано, что дало слѣдующій результатъ: на 35,5 Cl приходится 204 г. Tl; это число выразило эквивалентъ таллія; атомный же вѣсъ его остается неизвѣстнымъ, такъ какъ онъ зависитъ отъ его атомности; такимъ образомъ осталось изъ анализа неизвѣстнымъ, какую формулу дать анализированному соединенію таллія: TlCl, или $TlCl_2$, или $TlCl_3$. При дальнѣйшемъ изслѣдованіи солей Tl оказалось, что многія закисныя соединенія его изоморфны съ солями K и Na, а это указываетъ, что они построены по одному плану, т.е. закисной хлористой таллій имѣетъ такую формулу: TlCl, гидратъ закиси таллія: — TlOH и т.д.; сообразно съ этимъ атомный вѣсъ его долженъ быть Tl=204. Вскорѣ затѣмъ послѣдовавшее опредѣленіе теплоемкости таллія элементарнаго вполнѣ подтвердило правильную установку его атомнаго вѣса.

При реакціяхъ между солями, идущихъ въ водномъ растворѣ, наблюдается интересныя явленія, которыя повели къ установленію, такъ наз. законовъ Бертолета. Въ основаніи этихъ явленій лежитъ уже извѣстное намъ отношеніе солей къ растворяющей ихъ водѣ. Мы уже говорили въ статьѣ объ оборѣ, что, при раствореніи солей въ водѣ, происходитъ ихъ диссоціація, т.е. нѣкоторое ихъ количество распадается на основаніе и кислоту. Въ виду этого естественно ожидать, что если мы сольемъ растворы двухъ солей, то свободная кислота одной соли и основаніе другой могутъ отчасти нейтрализовать другъ друга, такимъ образомъ получатся двѣ новыя соли, но не въ такомъ количествѣ, какое было слѣдовало по уравненію, а за исключеніемъ той части солей, которая, согласно закону диссоціаціи должна быть разложена при данныхъ условіяхъ, т.е. при данномъ количествѣ воды и температурѣ. Поясним это примѣромъ. Положимъ, что мы имѣемъ въ растворѣ двѣ соли $NaNO_3$ и H_2SO_4. По закону диссоціаціи нѣкоторая часть ихъ, зависящая отъ количества растворяющей воды и температуры распадается на основаніе и кислоту, такъ что въ растворѣ будутъ сразу находиться $NaNO_3$, K_2SO_4, HNO_3, $NaOH$, KOH, H_2SO_4. Затѣмъ $NaOH$ и H_2SO_4, а также KOH и NO_3H, находясь въ условіяхъ удобо-

ныхъ для реакціи, соединяются между собой; поэтому образуются еще двѣ новыя соли Na_2SO_4 и KNO_3 но количество ихъ не привышаетъ нѣкотораго предѣла, сверхъ котораго излишекъ этихъ солей, если бы и образовался, то долженъ разложиться опять подъ закону диссоціаціи, слѣдовательно въ результатѣ вмѣсто первоначальныхъ двухъ солей — въ растворѣ окажется 4 соли. Если бы мы смѣшали растворы не $NaNO_3$ и H_2SO_4, а KNO_3 и Na_2SO_4, то происходило бы точно такое же явленіе и въ результатѣ мы получили бы тѣ же самыя четыре соли. Отсюда мы заключаемъ, что при такихъ взаимодѣйствіяхъ нѣтъ какого нибудь опредѣленнаго направленія: реакція можетъ идти совершенно одинаково въ двухъ противоположныхъ направленіяхъ. Изъ ряда подобныхъ опытовъ Бертолетъ вывелъ такой законъ: что если смѣшать двѣ какія угодно соли (т.е. съ совершенно произвольными кислотами и основаніями) въ водныхъ растворахъ, то между ними происходитъ взаимодѣйствіе, которое однако не идетъ до конца, а имѣетъ слѣдствіемъ такое распредѣленіе кислотъ и основаній этихъ солей, что въ результатѣ получаются одновременно четыре соли: двѣ первоначальныя и двѣ вновь образовавшіяся. Такой исходъ имѣетъ реакція между солями, растворимыми въ водѣ, во всѣхъ такихъ случа-

язъ, когда вновь образующіяся соли также относятся къ водѣ, какъ и первоначальныя, т.е. когда онѣ также растворимы въ водѣ и также диссоціируютъ въ ней; въ этомъ случаѣ новыя соли, разъ образовавшись, остаются въ водномъ растворѣ, отчего и дѣлается возможнымъ установленіе къ которому равновѣсія между первоначальными солями и вновь образовавшимися. Но если хотя одна изъ вновь образующихся солей будетъ удаляться изъ среды, въ которой идетъ реакція, т.е. будетъ или улетучиваться или осаждаться вслѣдствіе своей нерастворимости, то равновѣсіе дѣлается невозможнымъ и распредѣленіе кислотъ и основаній не останавливается на какомъ нибудь опредѣленномъ пунктѣ, а идетъ все далѣе; напр. если реагируютъ $NaNO_3$ и K_2SO_4, то образующіеся продукты: KNO_3 и Na_2SO_4 не удаляются изъ мѣста реакціи и поэтому распаденіе солей останавливается на опредѣленномъ пунктѣ наступаетъ извѣстное равновѣсіе. Но если идетъ реакція между $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4, то одно изъ образующихся тѣлъ, именно $BaSO_4$, какъ нерастворимое въ водѣ, тотчасъ же удаляется изъ мѣста реакціи, осаждается изъ раствора, поэтому установившееся равновѣсіе нарушается и вновь наступаетъ реакція между $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4, съ цѣлью образованія новыхъ количествъ KNO_3 и $BaSO_4$, изъ которыхъ послѣднее тѣло опять осаждается и т.д.; реакція

такимъ образомъ идетъ до конца, пока не останется совсѣмъ $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4. Собственно здѣсь происходитъ тоже самое, что можно наблюдать при каждомъ явленіи диссоціаціи. Напримѣръ, при нагрѣваніи $CaCO_3$ происходитъ диссоціація; если нагрѣваніе вести такимъ образомъ, чтобы продукты диссоціаціи не могли удаляться, напр. нагрѣвать $CaCO_3$ въ запаянной трубкѣ, то разложеніе идетъ только до нѣкотораго предѣла; но если удалить хотя одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи, напр. CO_2, то разложеніе возобновляется, такимъ образомъ, удаляя постоянно продукты диссоціаціи, можно достигнуть полнаго разложенія. Этотъ примѣръ представляетъ собою полную аналогію приведенному раньше примѣру, т.е. диссоціаціи $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4 въ водныхъ растворахъ; тамъ точно также два изъ продуктовъ диссоціаціи $Ba(OH)_2$ и H_2SO_4 образуютъ между собою такое соединеніе $BaSO_4$, которое сейчасъ же по образованіи выдѣляется изъ сферы дѣйствія реакціи, почему происходитъ снова разложеніе нѣкотораго количества $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4, соотвѣтствующаго даннымъ условіямъ, но такъ какъ удаленіе $BaSO_4$ происходитъ постоянно, то и разложеніе $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4 будетъ итти постоянно и такимъ образомъ реакція пойдетъ до конца. Въ этой реакціи уже не можетъ быть двухъ противоположныхъ направленій, а только одно, потому что, если бы мы смѣшали $BaSO_4$ и KNO_3, то реакція не пошла бы въ сторону образованія $Ba(NO_3)_2$ и K_2SO_4, такъ какъ

одно изъ первоначальныхъ тѣмъ, именно $BaSO_4$ нерастворимо въ водѣ и не диссоціируетъ при дѣйствіи ея.

Формулируя все только что сказанное нами, мы получаемъ слѣдующій второй законъ Бертолета, ограничивающій дѣйствіе перваго закона Бертолета, выведеннаго нами выше: если при взаимодѣйствіи двухъ солей, происходящемъ всегда при смѣшеніи ихъ водныхъ растворовъ, хотя одна изъ образующихся солей такъ или иначе выдѣляется изъ раствора, то реакція идетъ до конца въ сторону образованія этой новой соли. Добавимъ еще къ этому, что законы Бертолета справедливы не только для реакціи двухъ солей, но и для реакціи соли съ кислотой и соли съ основаніемъ, лишь бы онѣ были въ водныхъ растворахъ. Въ самомъ дѣлѣ послѣдній видъ реакціи отличается отъ перваго нами разсмотрѣннаго, только тѣмъ, что вслѣдствіе разлагающаго дѣйствія воды въ водныхъ растворахъ получится не смѣсь двухъ кислотъ и двухъ основаній, но двухъ кислотъ и одного основанія или одной кислоты и двухъ основаній, все же остальное, какъ то необходимость извѣстнаго распредѣленія продуктовъ диссоціаціи, вліяніе отношенія къ водѣ вновь образующихся тѣлъ на ходъ диссоціаціи и пр. не будетъ и чѣмъ отличаться отъ первоначальнаго случая, такъ какъ въ обоихъ случаяхъ причина реакціи одна и та же: диссоціація солей при дѣйствіи растворяющей воды.

Въ этомъ не трудно убѣдиться, приложивъ къ послѣдне-

му случаю тѣ разсужденія, посредствомъ которыхъ мы пришли къ установленію законовъ Бертолета для реакціи между двумя солями. Первое указаніе на существованіе законности при реакціяхъ солей въ водныхъ растворахъ было сдѣлано въ 1808 г. французскимъ ученымъ Бертолетомъ, который опубликовалъ ихъ въ формѣ законовъ извѣстныхъ и до сего времени подъ его именемъ. Замѣчательно, что когда Бертолетъ открылъ эти законы, то хотя они и произвели впечатлѣніе на ученый міръ, но не были оцѣнены по достоинству современниками и вскорѣ стали забываться; ихъ перестали даже помѣщать въ учебникахъ химіи. Но потомъ они практически возникли въ техникѣ и оттуда уже снова проникли въ науку, такъ калійная селитра, KNO_3, идущая въ громадныхъ количествахъ на приготовленіе пороха, въ прежнее время исключительно приготовлялась въ селитрянницахъ. Но въ послѣднее время, когда были открыты большія залежи чилійской селитры $NaNO_3$, которая сама по себѣ не годна для приготовленія пороха вслѣдствіе своей гигроскопичности и трудной очистки, — KNO_3 стали приготовлять изъ $NaNO_3$, воспользовавшись законами Бертолета. Чтобы перевести $NaNO_3$ въ KNO_3, на нее дѣйствуютъ KCl (находящимся въ громадныхъ массахъ въ Страсфуртскихъ залежахъ); при этомъ должны образоваться четыре соли: $NaNO_3$, KCl, KNO_3 и $NaCl$, потому что всѣ онѣ растворимы въ водѣ, хотя и въ различной степени; такъ $NaCl$ почти одинаково растворяется,

какъ въ горячей, такъ и въ холодной водѣ (около 36 ч. на 100 ч. K_2O), а KNO_3 въ холодной значительно менѣе, чѣмъ въ горячей (32 ч. въ холодной и 335 въ горячей); KCl и $NaNO_3$ также болѣе растворимы въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной, но гораздо менѣе, чѣмъ KNO_3. Пользуясь неодинаковою растворимостью этихъ солей можно на основаніи закона Бертолета добыть KNO_3 обмѣннымъ разложеніемъ $NaNO_3$ и KCl. Для этого смѣшиваютъ горячіе насыщенные растворы $NaNO_3$ и KCl и выпариваютъ, тогда выдѣляется $NaCl$, какъ наименѣе растворимая въ горячей водѣ соль, и реакція идетъ въ сторону образованія ея и KNO_3. Когда почти весь образовавшійся $NaCl$ выдѣлится и слѣдовательно взаимодѣйствіе пріостановится, то въ слѣдъ за нѣй начнетъ выдѣляться KNO_3, что можно замѣтить по формѣ выдѣляющихся кристалловъ. Тогда сейчасъ же сливаютъ растворъ въ другой чанъ и сильно охлаждаютъ; KNO_3, какъ мало растворимая въ холодной водѣ, почти на цѣло выкристаллизуется. Полученные кристаллы KNO_3 еще заключаютъ въ себѣ нѣкоторую примѣсь $NaCl$, но ихъ легко очистить повторенной кристаллизаціей. Подобнымъ же образомъ поступаютъ при приготовленіи соды Na_2CO_3 аммиачнымъ способомъ. Сначала получаютъ пропусканіемъ CO_2 черезъ растворъ NH_3 кислую угле-аммиачную соль — NH_4HCO_3, затѣмъ насыщенный растворъ ея смѣшиваютъ съ насыщеннымъ растворомъ $NaCl$. Тогда при низкихъ температурахъ идетъ такая реакція:

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl,$$

потому что $NaHCO_3$ растворима въ холодной водѣ менѣе всѣхъ остальныхъ солей и одна выдѣляется изъ раствора въ почти чистомъ видѣ. Прокаливаніемъ ея легко получить Na_2CO_3. На такомъ же соображеніи основано полученіе заводскимъ путемъ $KClO_3$ (изъ бѣлильной извести дѣйствіемъ KCl при низкихъ температурахъ) и еще многихъ другихъ веществъ, имѣющихъ цѣнность въ промышленности. Диссоціація солей въ водномъ растворѣ давно обращала на себя вниманіе изслѣдователей и справедливость такого положенія осознана постоянно подтверждалась фактами; на нѣкоторые изъ нихъ мы уже указывали въ курсѣ, припомнимъ наприм. дѣйствіе крѣпкихъ и слабыхъ растворовъ солей борной кислоты на $AgNO_3$, въ первомъ случаѣ получался бѣлый осадокъ борно-кислаго серебра, тогда какъ во второмъ случаѣ рядомъ съ первымъ получался бурый осадокъ окиси серебра, образовавшійся очевидно отъ разложенія борной соли водою на свободную кислоту и щелочь. Въ послѣднее время былъ наблюденъ еще одинъ законъ, дающій также указаніе на подобное разложеніе солей въ водномъ растворѣ, извѣстный въ наукѣ подъ именемъ метода Рауля (Raoult) для опредѣленія частичнаго вѣса. Этотъ законъ относится до слѣдующаго обстоятельства. У различныхъ жидкостей есть опредѣленная точка замерзанія, напр., для воды такая точка есть 0, для уксусной кислоты ($C_2H_4O_2$) +16°

Извѣстно также, что если въ данной жидкости растворять какое либо вещество, то точка замерзанія ея понижается. Опыты, сдѣланные Раулемъ въ этомъ направленіи дали интересные результаты по отношенію къ величинѣ этого понижения. Если мы черезъ A обозначимъ одинъ граммъ вещества, растворенного въ 100 граммахъ какого либо растворителя и помножимъ его на M, обозначающее его частичный вѣсъ выраженный въ граммахъ; далѣе черезъ T обозначимъ то понижение температуры, выраженное въ градусахъ, на которое опускается точка замерзанія данного растворителя: вслѣдствіе растворенія такого количества соли; оказывается изъ массы опытовъ, сдѣланныхъ Раулемъ, что это T есть величина постоянная для каждаго даннаго растворителя, независящая отъ того, какое бы вещество въ немъ не растворяли, лишь бы это понижение было вычислено для количества MA граммовъ вещества, растворенного въ 100 гр. растворителя. Сказанное можно выразить условно такимъ равенствомъ, что $MA = T = Const$.

Такъ, если въ уксусной кислотѣ ($C_2H_4O_2$) растворять какое либо вещество такимъ образомъ, чтобы на 100 граммовъ $C_2H_4O_2$ пришлось такое количество граммовъ растворяющагося вещества, каковъ его частичный вѣсъ, то замѣтимъ, что температура замерзанія ея понижается всегда на 39°. Точка замерзанія для муравьиной кислоты (CH_2O_2) понижается на 28° и т.п.; но вообще для одного и того же растворителя она остается всегда одна и

та же. Слѣдуетъ замѣтить, что числа 28, 39 и др. суть числа теоретическія, такъ какъ опытъ ведется не съ 100 гр. растворителя и вещества въ соотвѣтствующемъ количествѣ, потому что часто бываетъ, что коэфиціентъ растворимости вещества будетъ меньше того количества, которое требуется растворить. Въ виду этой возможности Раулъ дѣлалъ опыты съ разными растворами и затѣмъ посредствомъ простыхъ ариѳметическихъ пропорцій перечислялъ полученное пониженіе точки замерзанія въ условія указанныя выше. Правильность эта не ограничивается сказанным; если мы данныя полученныя числа 28, 39 и др. раздѣлимъ каждое на молекулярный вѣсъ соотвѣтствующаго ему растворителя, то мы получимъ одно общее для всѣхъ число, равное приблизительно 0,6. Эту удивительную зависимость между количествомъ растворенного вещества и температурой замерзанія Раулъ оправдалъ массою опытовъ. Значительныя отступленія оказываютъ въ этомъ отношеніи водные растворы солей, что легко объяснить отъ вышесказанныхъ отношеніяхъ солей къ водѣ, если же при вычисленіяхъ принять во вниманіе это разложеніе, то мы найдемъ, что законъ Рауля справедливъ и для этого случая. Въ виду того, что опредѣленіе точки замерзанія не представляетъ собою никакихъ особыхъ затрудненій, указанными здѣсь правильностями можно пользоваться въ техникѣ для узнаванія степени чистоты даннаго матеріала — стоитъ только опредѣлить соотвѣтственное

ему понижение температуры замерзанія, происходящее отъ растворенія его въ какомъ либо веществѣ въ условіяхъ разобраннаго сейчасъ опыта и полученное число сравнить съ таковымъ же характеризующимъ употребленный для опыта растворитель.

Періодическая система элементовъ.

Въ курсѣ при обзорѣ каждой отдѣльной группы мы постоянно указывали, что свойства элементовъ находятся въ прямой зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса. Эта зависимость наблюдается не только въ предѣлахъ отдѣльныхъ группъ, но и при совмѣстномъ разсмотрѣніи всѣхъ элементовъ. Расположимъ, напр., нѣсколько элементовъ въ рядъ въ возрастающемъ порядкѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ; первый элементъ H=1 мы отдѣлимъ, а начнемъ слѣдующаго за нимъ литія: Li=7, Be=9, B=11, C=12, N=14, O=16, Fl=19, Na=23, Mg=24, Al=27, Si=28, P=31, S=32, Cl=35,5, K=39, Ca=40 и т.д. Разсматривая этотъ рядъ, мы замѣчаемъ, что сходный съ Li элементъ Na находится отъ него черезъ 6 элементовъ; на такомъ же разстояніи стоитъ Be отъ его аналога Mg; B отъ Al; N отъ Pu т.д. и вообще черезъ каждые 6 элементовъ свойства ихъ повторяются, всякій элементъ аналогиченъ по свойствамъ другому, стоящему седьмымъ отъ него; поэтому каждые 7 элементовъ составляютъ между собой періодъ, заключаю-

щій въ себѣ элементы, свойства которыхъ различаются между собою, но представляютъ полную аналогію свойствамъ элементовъ другого періода, стоящихъ на соотвѣтственныхъ мѣстахъ. Такъ у насъ изъ выписанныхъ элементовъ 14 сначала образуютъ два періода: 1) отъ Li до Fl и 2) отъ Na до Cl включительно. Въ этихъ двухъ періодахъ законность видна, но если мы поставимъ періоды изъ оставшихъ элементовъ, то также найдемъ ее въ нихъ. Такая связь между свойствами элементовъ и ихъ атомными вѣсами была указана впервые въ 1869 году нашимъ соотечественникомъ, профессоромъ С. Петербургскаго Университета Д. И. Менделѣевымъ въ формѣ слѣдующаго закона: свойства элементовъ, а также свойства и формы ихъ соединеній находятся въ періодической зависимости отъ величинъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ или, выражаясь алгебраически, представляютъ ихъ періодическую функцію. На основаніи этого закона Менделѣевъ составилъ таблицу (она помѣщена ниже), въ которой расположилъ всѣ элементы по періодамъ и назвалъ ее періодической системой элементовъ. Онъ предложилъ эту систему, какъ естественную классификацію элементовъ, т. е. какъ такое расположеніе элементовъ въ систематическомъ порядкѣ, которое основано не на сходствѣ и различіи какихъ нибудь произвольныхъ, можетъ быть, случайныхъ признаковъ, а на томъ, что составляетъ индивидуальную особенность каждаго эле-

мента, его главное и точно измѣряемое свойство, — на величинѣ атомныхъ вѣсовъ. Для того, чтобы провѣрить это положеніе Менделѣева, обратимся къ самой періодической системѣ. Въ предложенной таблицѣ горизонтальныя строки представляютъ періоды или ряды; ихъ всего 12: — 6 четныхъ и 6 нечетныхъ, а вертикальныя строки — естественныя группы элементовъ; ихъ въ таблицѣ 8. Нѣкоторыя мѣста въ таблицѣ ничѣмъ не заняты, такъ какъ соотвѣтствующихъ имъ элементовъ еще не извѣстно.

Періодическая система элементовъ

2 группа	I	II	III	IV RH_4	V RH_3	VI RH_2	VII RH	VIII
Рядъ 1-й	H=1							
—"— 2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	Fl=19	
—"— 3	Na=23	Mg=24	Al=27,5	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
—"— 4	K=39	Ca=40	Sc=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56; Co=58 Ni=59; Cu=63
—"— 5	(Cu=63)	Zn=65	Ga=68	Ge=73	As=75	Se=79	Br=80	
—"— 6	Rb=85	Sr=87	Y=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—	Ru=104; Rh=104 Pd=106; Ag=108
—"— 7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
—"— 8	Cs=133	Ba=137	La=137	Ce=139	Di=142	—	—	
—"— 9	—	—	—	—	—	—	—	
—"— 10	—	—	Yb=170	—	Ta=182	W=184	—	Pt=194; Os=195 Ir=193; Au=196
—"— 11	(Au=196)	Hg=200	Tl=204	Pb=206	Bi=208	—	—	
—"— 12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	
	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

Примѣчаніе: заключенные въ скобки еще не установлены положительно.

Обозначенія: Li-литій, Be-бериллій, Sc-скандій, Ti-титанъ; V или Vd-ванадій; Co-кобальтъ; Ni-никкель; Ga-галлій; Ge-германій; Rb-рубидій; Sr-стронцій, Y-итрій; Zr-цирконій; Nb-ніобій; Mo-молибденъ; Ru-рутеній; Rh-родій; Pd-палладій; Cd-кадмій; In-индій; Sn-олово; Cs-цезій; La-лантанъ; Ce-церій; Di-дидимъ; Yb-итербій, Tantanъ; W-вольфрамъ; Pt-платина; Os-осмій, Ir-иридій; Au-золото; Tl-таллій; Th-торій; U-уранъ. Разсматривая естественныя группы въ системѣ, мы замѣтимъ, что первая группа соотвѣтствуетъ группѣ щелочныхъ металловъ, 2ая группѣ щелочно-земельныхъ, 3ья группѣ алюминіевыхъ металловъ, 4ая группѣ углерода, 5ая группѣ азота, 6ая группѣ кислорода и 7ая группѣ галлоидовъ; (о 8ой группѣ мы пока не будемъ говорить).

Каждую изъ этихъ группъ можно собственно раздѣлить еще на двѣ части, изъ которыхъ одна содержитъ элементы четныхъ рядовъ (2ое, 4ое и т.д.), потому что элементы каждой такой части представляютъ между собою болѣе сходства, чѣмъ съ элементами другой части, хотя каждая часть все таки сохраняетъ общій характеръ группы. Кромѣ того начальные элементы каждой группы, такъ наз. типическіе элементы, какъ то: Li, Be, B, C, N, O, Fl, хотя обладаютъ всѣми свойствами группы, но имѣютъ при томъ много особыхъ — нерѣдко рѣзко выраженныхъ свойствъ. Въ нѣкоторыхъ группахъ мы встрѣчаемъ какъ будто неправильное размѣщеніе эле-

ментовъ; такъ, въ первой группѣ рядомъ съ щелочными металлами находятся: Ag, Cu и Au, но на это есть основание: изслѣдования показали, что нѣкоторыя соли Ag и закиси Cu изоморфны съ солями K и Li. Еще мы видимъ, что сходные между собою элементы: Al, Cr и Mn, имѣющіе изоморфныя соли (квасцы), находятся въ различныхъ группахъ, да при томъ Cr и Mn стоятъ въ такихъ группахъ (VI и VII), съ элементами которыхъ они повидимому не имѣютъ никакого сходства; но вглядѣвшись поближе въ свойства этихъ металловъ, мы замѣчаемъ, что съ одной стороны они разнятся между собою по формѣ своихъ высшихъ окисловъ Al_2O_3, CrO_3 и Mn_2O_7; съ другой же стороны — соли хромовой кислоты изоморфны съ солями сѣрной, а соли марганцовой — съ солями хлорной кислоты, а это доказываетъ правильность ихъ распредѣленія въ системѣ.

Вообще какой бы мы ни взяли элементъ, его мѣсто въ системѣ, опредѣляемое величиной его атомнаго вѣса, при внимательномъ изслѣдованіи окажется вполнѣ справедливо занимаемымъ имъ. Чтобы убѣдиться въ этомъ, посмотримъ, существуютъ ли характерныя свойства, общія всѣмъ группамъ или всѣмъ рядамъ системы; если таковыя найдутся, то дѣленіе элементовъ на группы, дѣлаемое періодическою системой, будетъ согласно съ дѣйствительностью, т. е. группы системы будутъ дѣйствительно „естественными" и всѣ элементы, составляющіе ихъ будутъ по праву занимать свои мѣста.

Въ каждой отдѣльной группѣ съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ измѣняются постепенно и свойства элементовъ. Такъ, съ повышеніемъ атомныхъ вѣсовъ увеличиваются вообще основныя свойства элементовъ и уменьшаются кислотныя: напр., въ первой группѣ Li и Na даютъ менѣе энергичные окислы и щелочи, чѣмъ K, Rb, Cs; также въ V группѣ N является вполнѣ металлоидомъ элементомъ съ рѣзкими кислотными свойствами, въ P и As кислотность уменьшается, а Sb и Bi обладаютъ уже основными свойствами; это все самое легко прослѣдить въ любой изъ остальныхъ группъ. Затѣмъ съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ увеличиваются удѣльные вѣса элементовъ, точки ихъ кипѣнія и плавленія, степень агрегатности при обыкновенной температурѣ и т. п. Если теперь мы будемъ разсматривать отдѣльные ряды, то увидимъ, что съ повышеніемъ атомныхъ вѣсовъ основной характеръ элементовъ, который у начальныхъ членовъ (I и II группы) очень силенъ, постепенно ослабляется; каждаго ряда 3-й членъ (III группа) получаетъ промежуточный характеръ, который у дальнѣйшихъ членовъ ряда переходитъ въ кислотный (IV, V и т. д. группы), постепенно усиливающійся; это особенно ясно видно во второмъ и третьемъ ряду. Затѣмъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса постепенно измѣняется „форма соединеній", по выраженію Менделѣева, т. е. собственно степень атомности. Менделѣевъ предлагаетъ опредѣлять фо-

мность по кислородным соединениям элементов, так как водородныя соединения образуют далеко не все элементы, из которых иные могут образовать с H неопредѣленныя соединения в виде сплавов (как то Na, Cu, Pd и др.) Ввиду же многочисленности кислородных соединений, за критерий следует избрать высшие окислы, так как они представляют собою предѣльныя соединения и являются обыкновенно более постоянными, чем низшия степени окисления. Если принять такое мѣрило, то оказывается, что для первого члена перваго ряда форма высшаго окисла будет R_2O, для второго — RO, для 3-го R_2O_3 и т.д.; атомность по отношению к кислороду увеличивается постепенно для каждаго члена на единицу. Если мы возьмем атомность по отношению к водороду, а для тѣх элементов, которые не соединяются с H (первыя три группы), по отношению к галоидам, то окажется, что первые члены ряда одноатомны, 2-е двуатомны и т.д.; атомность постепенно возрастает, — в четвертых членах каждаго ряда (т.е. во всей 4 группѣ) атомность достигает maximum'а, — элементы дѣлаются четырехатомными и затѣм с $\overline{V}$ начинает постепенно понижаться; 7-ая группа будет уже одноатомна. Еще одна особенность рядов состоит в том, что элементы четных рядов всегда магнитны, а нечетных диамагнитны.

Вслѣдствіе такого постепеннаго и строго опредѣленнаго измѣненія свойств элементов с измѣненіем их

атомныхъ вѣсовъ является возможность сразу опредѣлить характерныя физическія и химическія свойства каждаго элемента, зная лишь мѣсто, занимаемое имъ въ системѣ. Свойства его опредѣляются изъ сравненія свойствъ сосѣднихъ съ нимъ элементовъ: они будутъ среднія относительно этихъ послѣднихъ, такъ какъ и атомный вѣсъ каждаго элемента представляетъ собою приблизительно среднее ариѳметическое атомныхъ вѣсовъ сосѣднихъ элементовъ. Возьмемъ напр. Se; по таблицѣ сосѣдними ему элементами оказываются As, Br, Sn, и Te (такъ какъ Se въ нечетномъ ряду, въ 6-мъ то элементы сосѣдніе ему по группѣ должно взять также изъ нечетныхъ рядовъ, 3-го и 7-го). Атомный вѣсъ селена: $Se = \frac{1}{4}(75 + 80 + 32 + 125) = \frac{312}{4} = 78$, что почти соотвѣтствуетъ дѣйствительному 79,5. Далѣе такъ какъ водородныя и высшія кислородныя соединенія Br и As будутъ: AsH_3, BrH, As_2O_5, Br_2O; то слѣдовательно для Se мы должны ожидать такія соединенія: SeH_2 и SeO_3, что и оказывается на самомъ дѣлѣ. Относительно другихъ свойствъ Se мы замѣтимъ, что по кислотной энергіи онъ долженъ стоять между S и Te, долженъ также имѣть два кислородныхъ соединенія SeO_2 и SeO_3, долженъ гореть на воздухѣ и образовать съ металлами соединенія по большей части нерастворимыя въ водѣ и окрашенныя въ различныя цвѣта, подобныя тѣмъ, которыя образуютъ S и Te и т.д. Если эта система дѣйствительно „естественная", если она выражаетъ собою

зависимость не случайную, а существующую на самомъ дѣлѣ, то мы должны ожидать, что если будутъ открыты новые элементы, то они найдутъ себѣ мѣсто въ системѣ и придутся какъ разъ на тѣ мѣста, которыя еще не заняты и даже болѣе того, свойства ихъ окажутся вполнѣ соотвѣтствующими тѣмъ, которыя можно заранѣе вывести для каждаго пустого мѣста въ системѣ.

Это и оказалось на дѣлѣ. Такъ, когда Менделѣевъ предложилъ эту систему, то онъ предсказалъ свойства нѣсколькихъ неизвѣстныхъ еще въ то время элементовъ, которые должны были соотвѣтствовать незанятымъ тогда мѣстамъ: въ III группѣ 5го ряда (эка-алюминій), въ IIIьей группѣ 4го ряда (эка-боръ) и др. Спустя нѣкоторое время (въ 1875 году) ученымъ Лекокъ де Боабодраномъ былъ открытъ съ помощью спектроскопа новый металлъ галлій (Ga). Лишь только узнано было, что изъ солей его. Водо осаждаетъ гидратъ окиси галлія, то Менделѣевъ призналъ его за предсказанный эка-алюминій. Послѣдовавшее вслѣдъ затѣмъ изслѣдованіе галлія показало, что свойства его вполнѣ тождественны свойствамъ предсказаннаго эка-алюминія и даже атомный вѣсъ его оказался равнымъ 68, т.е. такой же, какой давалъ Менделѣевъ для эка-алюминія.

Точно также Нильсонъ и Клеве въ 1879 г. открыли металлъ скандій Sc, который по атомному вѣсу и свойствамъ оказался эка-боромъ Менделѣева. Атомный вѣсъ, соединенія и свойства вновь открытаго недавно Винклеромъ элемен-

та германія (Ge) еще разъ въ полномъ подтвержденіи предсказанія Менделѣева, который называлъ его эка-силиціемъ (Ge=73).

Такимъ образомъ, давая возможность предсказывать свойства неизвѣстныхъ еще элементовъ, періодическая система элементовъ указываетъ тѣмъ, что она выражаетъ собою дѣйствительное отношеніе фактовъ; и слѣдовательно въ случаяхъ какого либо сомнѣнія можетъ служить средствомъ къ разрѣшенію его. Такъ напр. металлъ индій, In, эквивалентъ котораго = 37,7, считался прежде элементомъ двухъ-атомнымъ (In=75,4), такъ какъ онъ всегда встрѣчается въ природѣ, сопровождая Zn и Cd; между прочимъ тогда небыли извѣстны ни плотность паровъ индія, ни его соединенія (они труднолетучи), ни теплоемкость In, ни даже изоморфизмъ (соли In трудно кристаллизуются). Но если In — двухъ атомный металлъ, то онъ долженъ бы попасть во вторую группу системы; тамъ же нѣтъ для него мѣста, такъ какъ между Zn=65 и Sr=87, металлами хорошо изслѣдованными, нельзя уже ничего помѣстить; слѣдовательно для In не оказалось мѣста въ системѣ. Менделѣевъ, видя это, предложилъ принять In трехъ-атомнымъ (In=113); въ такомъ случаѣ для него нашлось бы мѣсто въ III группѣ въ 7 ряду, Вскорѣ послѣ этого было дознано, что In способенъ образовать квасцы, а это указываетъ на сходство его съ Al и на правильность помѣщенія его въ III группу. Затѣмъ Бунзеномъ и самимъ Менделѣевымъ была открыта теплоемкость In, кото-

рая оказалась равною среднимъ числомъ 0,057; слѣдовательно по закону Дюлонга и Пти атомный вѣсъ Jn долженъ быть дѣйствительно $\frac{6,4}{0,056}=114$.

Но на ряду съ такими неоспоримыми достоинствами періодической системы въ ней есть и нѣкоторые недостатки. Важнѣйшимъ изъ нихъ является существованіе VIII группы, группы „исключеній". Эта группа 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 непремѣнно находиться въ разныхъ группахъ. Такъ, напримѣръ, въ этой группѣ въ 4ый ряду находятся слѣдующіе 4 элемента: Fe=56, Co=59, Ni=59, и Cu=63, которыхъ по близости ихъ атомныхъ вѣсовъ, согласно съ закономъ періодичности, слѣдовало бы размѣстить въ 4 смежныя группы, но это ни въ какомъ случаѣ нельзя сдѣлать потому, что во 1) всѣ они на столько сходны между собою, что могутъ сами составить группу; во 2) съ элементами, куда бы пришлось помѣстить ихъ они не имѣютъ почти никакого сходства и въ 3) если бы сдѣлать такое размѣщеніе, то всѣ послѣдующіе элементы измѣнили бы свои теперешнія правильныя мѣста и получилась бы путаница. Поэтому въ 4ый, 6 и 10ый ряду по 4 элемента отнесены въ восьмую группу и имъ присвоена общая формула окисловъ RO_4.

Изъ другихъ недостатковъ укажемъ на то, что въ 1-мъ ряду имѣется всего 1 элементъ H; можно сказать, что еще 6 элементовъ этого ряда пока не открыты, но не легко себѣ представить, чтобы между H и Li=7 помѣстилось бы 6 элементовъ съ различными постоянно возростающими атомными вѣсами. Затѣмъ нѣкоторые изъ элементовъ не имѣютъ еще опредѣленнаго мѣста, такъ, напр., Cu, Ag и Au можно помѣстить въ 1-ю и 8-ю группу, потому что они, будучи сходны съ элементами 8-ой группы, въ то же время представляютъ нѣкоторое сходство и съ щелочными металлами, особенно въ низшихъ степеняхъ окисленія; такъ, нѣкоторыя соли Ag и закись Cu изоморфны съ солями K и изо-Li.

Въ этихъ исключеніяхъ законъ Менделѣева о періодичности въ теперешнемъ его положеніи можно считать лишь „эмпирическимъ закономъ" или скорѣе даже „правиломъ", но тѣмъ не менѣе сопоставленія, выражаемыя періодической системой элементовъ, являются очень интересными и важными для химіи, такъ какъ на нихъ можно опереться при различныхъ теоретическихъ изслѣдованіяхъ.

Кромѣ того, такъ какъ за все время существованія системы не было открыто ни одного факта, противорѣчившаго ей или опровергавшаго ее, а находились только такіе факты, которые по нѣмно-

гу подтверждали и разъясняли её, — то надо думать, что и дальнѣйшая разработка системы не только не нарушитъ ея сущности, но даже придастъ ей болѣе общій характеръ и освободитъ систему отъ исключеній, мѣшающихъ ей пріобрѣсть теперь болѣе высшее руководящее значеніе въ теоріи химіи.

Термохимія.

Извѣстно, что элементы вообще способны соединяться между собою и разъ соединившись, сами собой не разъединяются. Происходящее отъ соединенія новое тѣло существуетъ въ качествѣ недѣлимаго до тѣхъ поръ, пока посторонняя энергія не разложитъ его. Изъ этого должно заключить, что существуетъ нѣкоторая сила, выражающаяся въ стремленіи различныхъ элементовъ соединяться другъ съ другомъ и обусловливающая возможность существованія различныхъ химическихъ соединеній. Этую силу, подъ дѣйствіемъ которой элементы сближаются другъ съ другомъ и удерживаются въ извѣстномъ положеніи, называютъ химическимъ сродствомъ.

Такъ какъ элементы всѣ вообще способны вступать въ соединенія между собою и кромѣ того способность эта при одинаковыхъ условіяхъ проявляет-

ся всегда въ одной мѣрѣ (напр. водородъ начинаетъ соединяться съ кислородомъ всегда при одной и той же температурѣ) - то изъ этого слѣдуетъ, что химическое сродство есть сила постоянная и присущая всѣмъ элементамъ.

Сравнивая между собою силы сродства различныхъ элементовъ при соединеніи съ однимъ и тѣмъ же элементомъ проявляютъ различную степень энергіи; такъ H соединяется съ Cl прямо безъ нагрѣванія, Al съ Cl при нагрѣваніи, O съ Cl прямо вовсе не соединяется; точно также неодинаковость силы сродства различныхъ элементовъ замѣтна въ томъ, что одни элементы вытѣсняютъ другихъ изъ ихъ соединеній; такъ, мѣдь вытѣсняетъ ртуть изъ ея солей и въ свою очередь сама вытѣсняется цинкомъ.

Это обстоятельство имѣетъ весьма важное значеніе. Если мы обратимъ вниманіе на всѣ химическіе процессы, какъ идущіе естественнымъ путемъ, такъ и производимые волею человѣка и постараемся найти ихъ причину, то увидимъ, что во всѣхъ случаяхъ причиной ихъ является неодинаковость силы сродства. Поясним это нѣсколькими примѣрами. Извѣстно, что при накаливаніи медной руды съ углемъ получается металлическая мѣдь, - это основывается на томъ, что уголь имѣетъ большее сродство къ кислороду, чѣмъ мѣдь.

Наконецъ, мы вдыхаемъ въ себя кислородъ, а выдыхаемъ CO_2 и H_2O, - эта физіологическая реакція происходитъ въ нашемъ организмѣ потому, что главные элементы органическихъ тканей - углеродъ и водородъ имѣютъ болѣе сродства къ кислороду, чѣмъ другъ къ другу. Такимъ образомъ вездѣ причиной реакцій является неодинаковость сродства. Изъ сказаннаго не трудно понять, какъ важно было бы имѣть точное мѣрило силы сродства. Если бы могли сравнить и точно измѣрить силы сродства различныхъ элементовъ и выразить ихъ числами, то нѣсколько голыя массы фактовъ нашли бы себѣ выраженіе на математической почвѣ, но мы получили бы возможность предсказывать новыя реакціи.

Попытки измѣрить сродство, хотя качественно, были сдѣланы давно. Такъ напр. Бергманъ въ 1718 году составилъ „таблицы сродства", въ которыхъ были расположены кислоты, а также и основанія, по степени ихъ энергіи; именно такимъ образомъ, что предыдущее вещество было энергичнѣе всѣхъ послѣдующихъ и поэтому вытѣсняло ихъ изъ соединеній. Здѣсь приведены выдержки изъ этихъ таблицъ:

H_2SO_4, HCl, HNO_3, $C_2H_4O_2$ (уксусная), $C_2H_2O_4$ (щавелевая) .... HBr

K, Na, Ba, Sr, ... Zn .... Cu .... Hg .... Ag .... H.

Такимъ образомъ попытка Бергмана опредѣлить относительныя величины сродства различ-

мы въ тѣмъ посредствомъ сравненія ихъ, не привела къ цѣли и вопросъ о способѣ измѣренія силы сродства на долгое время остался открытымъ.

Когда въ 50-хъ годахъ нынѣшняго столѣтія трудами Роберта Майера, Джуля и др. была установлена химическая теорія тепла, это самое важное пріобрѣтеніе новѣйшей науки — тогда химики обратили вниманіе на тепловыя явленія, сопровождающія химическія реакціи. Изслѣдуя ихъ съ точки зрѣнія количества выдѣляющагося тепла, они заключили, что количество тепла, выдѣляющагося при образованіи химическаго соединенія, можетъ служить точнымъ мѣриломъ сродства его составныхъ частей; на справедливость этого воззрѣнія указываетъ уже то, что чѣмъ болѣе выдѣляется тепла при образованіи какого нибудь соединенія, тѣмъ это соединеніе прочнѣе. Тогда же было обращено вниманіе и на числа, выражающія количества тепла. Ученые Фавръ и Зильберманъ произвели весьма много точныхъ работъ въ этомъ направленіи и добыли значительное количество числовыхъ данныхъ. Но эти числа не получили прямого примѣненія; они представляли необработанный, сырой матеріалъ и въ отношеніи полезности мало чѣмъ разнились отъ Бергмановскихъ „таблицъ сродства" — они ждали идеи, мысли, обобщенія.

Такая теоретическая разработка накопившихся

фактовъ была сдѣлана въ послѣднее двадцатилѣтіе французскимъ химикомъ Бертло (Berthelot).

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 нихъ, считавшіеся прежде необъяснимыми, и указываютъ на существованіе закономѣрности во многихъ явленіяхъ, гдѣ эту закономѣрность только подозрѣвали. Изъ другихъ ученыхъ, занимавшихся этимъ же вопросомъ, мы упомянемъ о датскомъ ученомъ Томсенѣ, котораго, по количеству очень важныхъ и точныхъ работъ, можно бы поставить и выше Бертло, но по важности высказанныхъ идей и методовъ послѣдній занимаетъ безспорно первое мѣсто. Благодаря преимущественно трудамъ этихъ двухъ ученыхъ, данныя относительно количества тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ, на столько увеличились и пріобрѣли такую важность, что изъ нихъ составился особый отдѣлъ химіи - термохимія или ученіе о зависимости между химическими реакціями и сопровождающими ихъ тепловыми явленіями. Въ настоящее время уже установлено нѣсколько положеній, выражающихъ эту зависимость, но прежде чѣмъ перейти къ нимъ, мы разсмотримъ

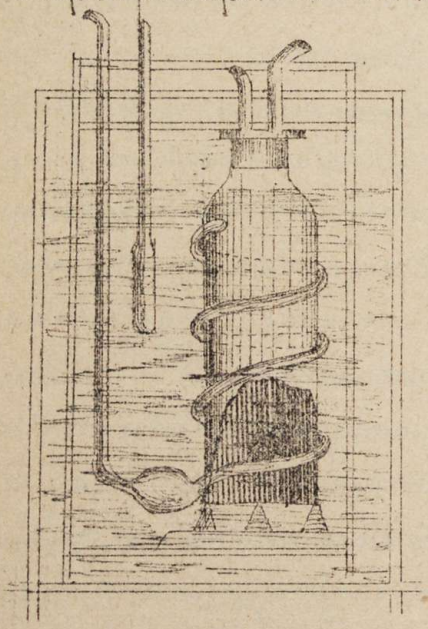
самый способъ измѣренія теплоты, выдѣляющейся при химическихъ реакціяхъ.

Методъ измѣренія количества тепла, выдѣляющагося при химическихъ реакціяхъ.

Пріемы, употребляющіеся при термохимическихъ изслѣдованіяхъ, по существу ничѣмъ не отличаются отъ приборовъ, употребляющихся въ физикѣ, собственно въ калориметріи. Обыкновенно реакцію заставляютъ идти въ особоустроенныхъ снарядахъ — калориметрахъ; узнаютъ повышеніе температуры во время реакціи и, соображаясь съ теплоемкостью и количествомъ матеріаловъ, изъ которыхъ сдѣланъ калориметръ, вычисляютъ количество тепла, выдѣлившагося во время реакціи. Для примѣра мы опишемъ калориметръ, употребляемый Гоертло, при его работахъ. Онъ собственно состоитъ изъ платиноваго стакана, плотно прикрытаго платиновой же крышкой, имѣющей нѣсколько отверстій. Въ этотъ стаканъ наливается извѣстное, точно отвѣшенное, количество воды, въ которую опускается термометръ и мѣшалка (послѣдняя служитъ для равномѣрнаго распредѣленія теплоты въ водѣ и уст-

раивается обыкновенно такимъ образомъ, чтобы во время дѣйствія она постоянно находилось у стѣнокъ стакана, а средина его оставалась свободною).

Если изслѣдуемая реакція должна идти въ водномъ растворѣ, напр., между щелочью и кислотою), то ее заставляютъ идти въ самой водѣ калориметра. Въ другихъ случаяхъ реакцію заставляютъ идти въ особыхъ камерахъ, опускаемыхъ въ воду калориметра. Для примѣра опишемъ камеру, употребляемую для опредѣленія теплоты сгоранія различныхъ тѣлъ. Она состоитъ изъ тонкаго стеклянаго цилиндра, черезъ трубку котораго пропущена трубка для притока сжигающаго газа и укреплена чашечка, въ которую помѣщаютъ точно взвѣшенное количество сжигаемаго вещества; газообразные продукты горѣнія отводятся посредствомъ стеклянаго змѣевика, впаяннаго въ цилиндръ и свертывающаго его нѣсколько разъ, для того, чтобы по возможности передать всю теплоту горѣнія водѣ. Если сжигаемое вещество — жидкость, то ее помѣщаютъ не въ чашечкѣ, а въ маленькой лам-



почти въ азбестовымъ фитилемъ, который отъ-ствуетъ только своею капилярностью, а въ горѣніи не участвуетъ. Самое зажиганіе газа производится съ помощью гальваническаго тока.

При всѣхъ этихъ работахъ, какъ требующихъ большой точности, принимаются большія предосторожности, о которыхъ мы здѣсь упоминаемъ.

Для того, чтобы калориметръ былъ совершенно изолированъ отъ внѣшняго воздуха, и чтобы внѣшняя температура не имѣла вліянія на результатъ опытовъ, платиковый стаканъ помѣщаютъ въ другой стаканъ съ крышкою, сдѣланный изъ мѣди и высеребряный, а этотъ послѣдній стаканъ ставятъ въ жестяной ящикъ съ двойными стѣнками, между которыми находится войлокъ или вата. Затѣмъ всѣ эти сосуды дѣлаются хорошо отполированными съ цѣлью уменьшить лучеиспусканіе, устанавливаются не прямо на дно, а на три остроконечныя деревянныя подставки, съ цѣлью уменьшить количество точекъ прикосновенія и тѣмъ ослабить теплопроводность. Рисунокъ нашъ изображаетъ полный калори-

метръ при опредѣленіи теплоты реакціи, изучаемой въ водномъ растворѣ; внутренній стаканъ сбалансированъ особой мѣшалкой.

Несмотря на точность, соблюдаемую при этихъ работахъ, часть теплоты все таки можетъ передаться окружающему воздуху, поэтому стараются реакцію вести не долго, не болѣе двухъ минутъ, или же употребляютъ способъ Томсена, состоящій въ слѣдующемъ. Дѣлаютъ сначала предварительный опытъ и узнаютъ, насколько градусовъ повышается температура калориметра; положимъ, она повышается на 6°; затѣмъ для настоящаго опыта въ калориметръ вливается вода, температура которой ниже комнатной температуры на половину найденнаго количества градусовъ, въ данномъ случаѣ на 3°; тогда первую половину опыта калориметръ будетъ отнимать теплоты у атмосферы, а во вторую половину опыта — отдавать; поэтому потеря теплоты во все время опыта, если и не устранится совсѣмъ, то будетъ доведена до минимальныхъ размѣровъ, которыми можно пренебречь.

Въ виду того, что при термохимическихъ работахъ приходится имѣть дѣло съ очень малыми количествами тепла, измѣреніе температуры нужно производить самыми вѣрными и точными термометрами. Обыкновенно ихъ выверяютъ или, какъ го-

вораться, калибрируютъ при самомъ приготовленіи: для этого по трубкамъ, назначеннымъ для термометровъ, заставляютъ двигаться маленькій столбикъ ртути, измѣряютъ его въ разныхъ положеніяхъ и для термометровъ берутъ только строго цилиндрическія трубки, т. е. тѣ, въ которыхъ столбикъ ртути во всѣхъ положеніяхъ имѣетъ равную длину. Но такъ какъ на эту повѣрку производимую на фабрикахъ, нельзя особенно полагаться, то Боргманъ предлагаетъ способъ повѣрять готовые уже термометры: нужно сильно встряхивать термометръ до тѣхъ поръ, пока не отдѣлится маленькая ртутная колонка, которую слабымъ постукиваніемъ легко можно заставить двигаться по трубкѣ и потомъ измѣрять её въ разныхъ положеніяхъ. Кромѣ нецилиндричности въ термометрахъ можетъ встрѣтиться и другая неправильность: невѣрная градуировка. Это будетъ имѣть мѣсто, когда напустивъ термометръ ртутью и запаявъ, - сейчасъ же начинаютъ на него дѣйствія, а такъ какъ стекло-тѣло аморфное и затвердѣваетъ не сразу, то частицы его испытываютъ нѣкоторое перемѣщеніе, отчего и дѣленія могутъ измѣнить свое мѣсто, поэтому прежде, чѣмъ градуировать термометръ, нужно дождаться его помало остыванія, что произойдетъ спустя нѣсколько недѣль.

Впрочемъ, въ помѣ точно градуированные термометры могутъ сдѣлаться невѣрными; это можетъ произойти отъ времени (въ термометрахъ, служившихъ нѣсколько лѣтъ, часто замѣчается измѣненія положенія нулевой точки) или же отъ резкой перемѣны температуры: если термометръ нагрѣть выше 100° и затѣмъ быстро охладить, то повторно окажется, что 0° подвинулся на полградуса вниз. Всѣ эти обстоятельства нужно принимать въ расчетъ при измѣреніи, для того чтобы не получить ошибки въ результатахъ.

Когда произведены всѣ нужныя измѣренія, т.е. отмѣчены температуры калориметра въ началѣ и концѣ опыта, и сдѣланы необходимыя поправки, какъ то на охлажденіе калориметра въ воздухѣ и т.п., то принявъ во вниманіе взятое количество воды въ калориметрѣ, въ съ другихъ частей его и ихъ теплоемкость, — вычисляютъ количество тепла, выдѣлившееся при реакціи и поглощаемое калориметромъ, — выражая его въ общепринятыхъ единицахъ тепла, въ калоріяхъ (обыкновенной или малой калоріей, обозначаемой письменно черезъ С, называютъ количество тепла, потребное для нагрѣванія 1 гр. воды на 1° С). Затѣмъ, соображаясь съ количествомъ взятаго для реакціи веществъ, вычисляютъ сколько калорій приходится на 1 гр. изслѣдуемаго вещества; та-

кимъ образъ было найдено, напримѣръ, теплота полнаго сгоранія въ кислородѣ для 1 гр. H равна 34462 c, для 1 гр. C равна 8082 c и т.д.

Такъ какъ методы калориметріи, при всѣхъ предосторожностяхъ, все еще не могутъ считаться вполнѣ совершенными, то числа, получаемыя въ результатѣ изслѣдованій, колеблются не только въ единицахъ, но и въ десяткахъ, иногда даже въ сотняхъ. Напр., если экспериментаторъ, опредѣляя теплоту сгаранія угля, получилъ при одномъ опытѣ число 8082 c на 1 гр. угля, то, повторяя опытъ съ тѣми же самыми предосторожностями, онъ легко можетъ получить число 8140 c или 8053 и т.п. Это показываетъ, что числа эти можно считать абсолютно точными только въ тысячахъ, а единицы, десятки и отчасти сотни могутъ быть и не вѣрны. Поэтому Бертло предложилъ другую единицу въ 1000 разъ большую, именно количество тепла, необходимое для нагрѣванія 1 klg. воды на 1° C; онъ называетъ такую единицу большой калоріей и обозначаетъ черезъ C; поэтому 8100 малыхъ калорій все равно, что 8,1 большихъ калорій или 8100 c = 8,1 C. Счетъ въ большихъ калоріяхъ представляетъ то преимущество, что сокращаетъ и упрощаетъ письмо и кромѣ того, числа, написанныя по этой системѣ, прямо выражаютъ собою неподлежащіе сомнѣнію факты,

такъ какъ пищущая только единица и десятыя доли, а сотыя и тысячныя обыкновенно отбрасываются. Въ сожаленію еще всѣ ученые принимаютъ большія калоріи; между прочимъ и Тоссенъ въ своихъ статьяхъ и мемуарахъ продолжаетъ употреблять малыя калоріи.

Закончивъ разсмотрѣніе метода измѣренія тепла, мы приступимъ къ разсмотрѣнію выводовъ термохиміи, при чемъ всѣ термическія числа будемъ изображать въ большихъ калоріяхъ.

Основныя положенія термохиміи.

Всѣ безъ исключенія химическія реакціи сопровождаются тепловыми явленіями, результатъ которыхъ можетъ быть двоякій: или выдѣленіе тепла, или поглощеніе его. Большинство химическихъ соединеній образуется съ выдѣленіемъ тепла; реакціи образованія такихъ соединеній называются экзотермическими реакціями; гораздо меньшее количество соединеній образуется съ поглощеніемъ тепла, — реакціи ихъ образованія называются эндотермическими реакціями. Названія эти прилагаются и къ помѣщающимся при тѣхъ или другихъ реакціяхъ веществамъ. Относительно образованія экзотермическихъ и эндотермическихъ веществъ установлено слѣдующее положеніе:

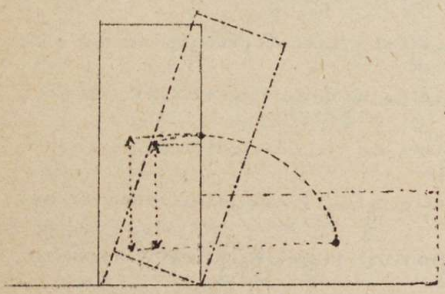
1. Только тѣ реакціи идутъ сами собою, при которыхъ выдѣляется тепло; реакціи же; при которыхъ поглощается тепло; могутъ идти не иначе, какъ при помощи посторонней энергіи.

Относительно этого положенія нужно сдѣлать оговорку. Въ прямомъ смыслѣ оно безусловно вѣрно, но обратное заключеніе можетъ быть и несправедливо, т.е. не всѣ экзотермическія реакціи идутъ сами собой безъ участія посторонней энергіи. Извѣстно, напр., что реакція между HCl и NH_3, выдѣляющая 4,2 C, идетъ непосредственно, лишь только эти два газа придутъ въ соприкосновеніе. Но эта реакція не служитъ типомъ всѣхъ экзотермическихъ реакцій; ей, напротивъ, можно считать исключеніемъ; громадное большинство экзотермическихъ реакцій требуютъ предварительной затраты нѣкотораго количества энергіи, будетъ ли она въ формѣ тепла, свѣта электричества или механической работы. Такъ, напр., водородъ, соединяясь съ кислородомъ, даетъ 3 HC, но чтобы вызвать соединеніе этихъ тѣлъ — нужно пропустить электрическую искру или нагрѣвая смѣсь до 400°. Точно также H, соединяясь съ Cl, выдѣляетъ 22 C, но для начала соединенія нужно выставить смѣсь ихъ на свѣтъ или нагрѣть ее. Но въ этомъ явленіи нѣтъ никакого противорѣчія вышеприведенному положенію. Стоитъ

только вспомнить, что элементы въ свободномъ состояніи находятся въ видѣ молекулъ, которыя должны предварительно разрушиться, для того чтобы вступить въ новыя соединенія; а это указываетъ, что мы должны необходимо произвести затрату нѣкотораго количества энергіи для возбужденія реакціи.

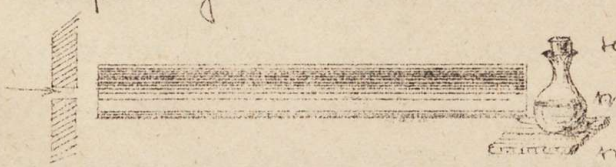
Необходимость этой затраты еще лучше уясняется слѣдующимъ механическимъ сравненіемъ.

Положимъ, что на плоскости стоитъ высокій и узкій цилиндръ. Если мы его слегка накланяемъ, то онъ упадетъ и притомъ совершитъ нѣкоторую работу. Ради того, чтобы получить эту работу, мы должны сначала затратить нѣкоторое количество работы, для того, чтобы вывести его изъ положенія равновѣсія.



Затрата эта будетъ небольшая сравнительно съ работой, получающейся при паденіи (что видно изъ сравненія вертикалей, проходимыхъ центромъ тяжести), но все таки безъ нея мы не можемъ получить работы паденія. Теперь стоитъ только вообразить себѣ, что молекулы элементовъ находятся въ равновѣсіи подобномъ этому и тогда необходимость предварительной затраты энергіи будетъ понятна тѣмъ болѣе, что затрата эта также незначительна въ

сравненіи съ количествомъ энергіи, выдѣлившейся при реакціи. Эту предварительную работу можно въ нѣкоторыхъ случаяхъ измѣрять и выразить въ С или килограммахъ, напр., трубка, наполненная гремучимъ газомъ, взрываетъ при нагрѣваніи до 400°; зная теплоемкость и количество O и H, легко вычислить количество поглощеннаго тепла — оно равно приблизительно 5С. Въ другихъ случаяхъ затраченную энергію можно опредѣлить только качественно. Такъ, напр., слѣдующій опытъ указываетъ на существованіе свѣтовой энергіи и на затрачуемая для возбужденія энергіи. Извѣстно, что смѣсь равныхъ объемовъ H и Cl при дѣйствіи свѣта взрываетъ, но если эту смѣсь, разбавивши какимъ нибудь индифферентнымъ газомъ (напр., N, CO_2, можно даже избыткомъ H или Cl), то можно достигнуть того, что смѣсь будетъ медленно горѣть или даже горѣть не вовсе не будетъ замѣчено при соединеніи. Если наполнить такою разбавленной смѣсью длинную трубку и поставить передъ щелью, въ которую пропущенъ лучъ свѣта, то въ трубкѣ будетъ идти реакція; если теперь за трубкой поставить колбочку, наполненную не разбавленной взрывчатой смѣсью H и Cl, то она долгое время не взорветъ, не смотря на то, что она будетъ освѣщена. Такимъ образомъ лучи свѣ-



та, проходя черезъ трубку и вызывая тамъ соединенія, выходятъ изъ нея, уже отработавшись, потерявшими всю свою энергію. Черезъ нѣкоторое время, конечно колба взорветъ, но это произойдетъ тогда, когда въ трубкѣ реакція закончится и свѣтовымъ лучамъ не на что будетъ въ трубкѣ затрачивать свою энергію.

Такимъ образомъ мы выяснили, что первое положеніе термохиміи не противорѣчитъ фактамъ, что экзотермическія реакціи, хотя вообще и требуютъ вмѣшательства посторонней энергіи, но лишь только для возбужденія реакціи; послѣ этого она идетъ сама собой и выдѣляетъ тогда гораздо болѣе энергіи, чѣмъ на нее сначала затрачено, между тѣмъ какъ реакціи эндотермическія требуютъ каждое мгновеніе присутствія посторонней энергіи и по прекращеніи притока ея онѣ останавливаются. Теперь перейдемъ ко второму положенію:

II. Если при образованіи даннаго соединенія выдѣлилось нѣкоторое количество тепла, то при разрушеніи его скрыто точно такое же количество тепла.

Слѣдствіемъ изъ этого, не требующаго особыхъ поясненій, положенія является слѣдующее правило: чѣмъ болѣе выдѣлилось тепла при образованіи даннаго соединенія, тѣмъ оно пре-

чные. Собственно говоря въ этомъ правилѣ, которое нельзя назвать положеніемъ, а можно считать лишь практическимъ выводомъ, есть нѣкоторая неопредѣленность относительно понятія о прочности химическихъ соединеній, потому что о прочности ихъ можемъ судить лишь по сопротивленію разрушающимъ силамъ. Дѣйствительно обыкновеннымъ средствомъ разрушенія является нагрѣваніе и мы знаемъ, что хлороводородъ гораздо устойчивѣе относительно нагрѣванія, чѣмъ бромоводородъ, а это вполнѣ соотвѣтствуетъ ихъ термическимъ числамъ.

$$(H+Cl)=22C \text{ и } (H+Br)=9C.$$

Точно также комбинируя реакціи, мы можемъ провѣрить и самое II-ое положеніе прямымъ опытомъ; напр., при соединеніи Na съ Cl выдѣляется 97C, при соединеніи H съ Cl — 22C, если теперь мы будемъ дѣйствовать металлическимъ натріемъ на готовый хлороводородъ, то произойдетъ такая реакція:

$$Na+HCl=NaCl+H.$$

При этой реакціи образуется NaCl, что сопровождается выдѣленіемъ 97C; но въ тоже время здѣсь происходитъ и разрушеніе HCl, тѣла экзотермическаго, вслѣдствіе чего произойдетъ поглощеніе нѣкотораго количества тепла; поэтому мы должны ожидать, что тепловымъ результатомъ всей реакціи будетъ выдѣленіе нѣкотораго количества тепла, меньшаго 97C.

Прямой опытъ далъ въ результатъ выдѣленіе 75С. Отсюда мы должны заключить, что на разрушеніе HCl пошло 97С — 75С = 22С, т.е. тоже количество тепла, которое выдѣляется и при образованіи хлороводорода. Положеніе II^е даетъ намъ возможность вычислить теплоту образованія такихъ тѣлъ, которыхъ прямымъ соединеніемъ нельзя получить.

Найдемъ, для примѣра, термическое число болотнаго газа или метана CH_4; это тѣло есть вещество горючее; въ кислородѣ оно сгораетъ въ CO_2 и H_2O, причемъ на 1 гр. CH_4 выдѣляется 13С. (такъ какъ при подобныхъ вычисленіяхъ приходится имѣть дѣло съ химическими формулами и уравненіями, то гораздо удобнѣе относить термическія числа къ частицамъ, какъ мы и будемъ впредь поступать; такое измѣненіе легко сдѣлать: нужно только помножить термическое число, отнесенное къ 1 гр. вещества, на вѣсъ частицы. Такъ какъ въ нашемъ случаѣ молекулярный вѣсъ CH_4 равенъ 16, то теплота горѣнія CH_4 выразится 16 × 13 = 208С).

Посмотримъ теперь, сколько выдѣлилось бы тепла, если бы сгорѣло такое же количество углерода и водорода, не связанныхъ между собою. Мы знаемъ, что 1 гр. С при горѣніи выдѣляетъ 8С; а 1 гр. H — 34С. Слѣдовательно атомъ С, имѣющій 12 вѣсовыхъ единицъ, разобьетъ 12 × 8 = 96С, а H_4: 4 × 34 = 136С, а вмѣстѣ

$C+H_4$ разовьютъ 96+136=232 С. Такимъ образомъ не связанные C и H_4 развиваютъ при горѣніи 232 С, а связанные — 208 С. Разница между этими числами произошла оттого, что при горѣніи CH_4 затрачивается нѣкоторое количество тепла для разрушенія его частицы. Но если при разложеніи CH_4 поглощается 232 — 208 = 24 С, то слѣдовательно, по положенію II-ому, при его образованіи выдѣлится тоже 24 С, что и требовалось найти. Изъ этого примѣра можно вывести одно интересное заключеніе; именно мы видимъ, что если мы сожжемъ $C+H_4$ отдѣльно, то получимъ 232 С, и если мы сначала заставимъ ихъ соединиться въ CH_4, что дастъ 24 С и потомъ сожжемъ образовавшійся болотный газъ, при чемъ выдѣлится 208 С, то въ результатѣ получимъ тоже самое число 232 С. Это показываетъ, что если при какой нибудь реакціи изъ одной системы тѣлъ получится другая, то тепловой результатъ этой реакціи будетъ зависѣть только отъ термическихъ чиселъ участвовавшихъ въ реакціи соединеній; отъ другихъ же условій, т.е. будетъ ли реакція идти быстрочи медленно, прямо ли образуется окончательная система тѣлъ или же произойдетъ рядъ промежуточныхъ реакцій, — тепловой результатъ зависѣть не будетъ и при всѣхъ комбинаціяхъ этихъ условій онъ всегда останется одинаковъ. Такимъ образомъ все равно, сгоритъ

ли атомъ углерода сразу въ CO_2 или же сначала образуется CO, а потомъ CO_2 — дѣйствительный прямой опытъ показываетъ: $(C+O_2)=96$ C; $(C+O)=28$ C и $(CO+O)=68$; сумма послѣднихъ двухъ чиселъ $=96$ C.

Теперь обратимся къ самому главному положенію термохиміи, которое было предложено Гоертелю и названо имъ правиломъ наибольшей работы.

III. Всякая химическая реакція, совершающаяся безъ посредства посторонней энергіи, стремится къ образованію такой системы тѣлъ, которая при этомъ выдѣляетъ наибольшее количество тепла.

Дѣйствительно можно уже à priori сказать, что если образующіяся тѣла вмѣстѣ выдѣляютъ такіе тепла, то въ такой системѣ тѣлъ не содержится болѣе энергіи и потому новыхъ превращеній и нельзя ожидать; и наоборотъ, если при образованіи нѣкоторой системы тѣлъ выдѣлилось не все количество тепла, какое могло бы выдѣлиться при другомъ распоряженіи элементовъ, то образовавшіяся тѣла сохраняютъ нѣсколько энергіи и потому можетъ легко произойти новое превращеніе, которое должно будетъ выдѣлить остальное количество тепла.

Сущность этого принципа легко представить себѣ изъ слѣдующаго схематическаго примѣра. Положимъ,

мы имѣемъ нѣсколько тѣлъ A, B, C и D; они находятся въ такихъ условіяхъ, что могутъ реагировать между собою. Предположимъ далѣе, что они могутъ соединяться между собою только попарно, тогда могутъ получиться одна изъ этихъ трехъ комбинацій: 1) AB+CD; 2) AC+BD; 3) AD+BC. По принципу наибольшей работы въ результатѣ у насъ получится такая пара тѣлъ, которая при своемъ образованіи въ совокупности выдѣляла такъ тепла. Представимъ теперь какія нибудь числа положительныя и отрицательныя, такъ какъ при реакціяхъ могутъ образоваться экзо и эндотермическія соединенія. Пусть теплоты образованія нашихъ тѣлъ будутъ:

$$A,B = +80C; \quad A,C = +30C; \quad A,D = +20C;$$

$$C,D = \frac{-20C}{+60C}; \quad B,D = \frac{+10C}{+40C}; \quad B,C = \frac{-6C}{+14C};$$

Изъ этихъ чиселъ мы видимъ, что должна образоваться система AB+CD, какъ выдѣляющая такъ тепла, несмотря на то, что одно изъ образующихся тѣлъ CD есть тѣло эндотермическое, образующееся съ поглощеніемъ тепла. Такимъ образомъ мы здѣсь видимъ, что, согласно принципу наибольшей работы, на направленіе реакціи вліяютъ собственно не термическія числа каждаго образовавшагося соединенія въ отдѣльности, а ихъ алгебраическая сумма.

Въ видѣ примѣра на III^е положенія разсмотримъ

реакцію образованія эндотермическаго тѣла-окиси хлора, Cl_2O. Она, какъ извѣстно, получается пропусканіемъ хлора надъ окисью ртути:

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

Подставимъ термическія числа:

$$(Hg+O) = +31C;\ (Hg+Cl_2) = +63C;\ (Cl_2+O) = -15C.$$

При реакціи происходитъ разложеніе HgO, поэтому ея термическое число должно взять съ минусомъ; беремъ алгебраическую сумму термическихъ чиселъ вступающихъ въ реакцію соединеній: $-31C+63C-15C = +17C$. Слѣдовательно реакція вполнѣ возможна, хотя въ ней образуется эндотермическое тѣло Cl_2O. Здѣсь кстати надо будетъ упомянуть, что всѣ эндотермическія тѣла, по Бертло, являются взрывчатыми соединеніями, потому что если подвергнуть ихъ нагрѣванію, то разложеніе начинается сразу по всей массѣ, такъ какъ вся энергія, нужная для ихъ разложенія, находится въ нихъ самихъ въ скрытомъ (потенціальномъ) состояніи. Дѣйствительно, если мы будемъ нагрѣвать какое нибудь экзотермическое тѣло, напр. HBr, то сначала разложится одна частица, причемъ поглотитъ всю накопившуюся теплоту и нуженъ будетъ снова притокъ тепла, чтобы разложить другую частицу. Иное дѣло, когда нагрѣваютъ эндотермическое тѣло, напр. Cl_2O, — когда разложится одна частица, то она не только не поглотитъ тепла, но еще

сама выдѣлитъ нѣкоторое количество его; выдѣлившагося тепла будетъ достаточно для разложенія сосѣднихъ частицъ и такимъ образомъ разложеніе совершится почти моментально, отчего и произойдетъ взрывъ. Понятно, что чѣмъ больше эндотермическое тѣло поглощаетъ тепла при своемъ образованіи, т.е., чѣмъ больше по абсолютной величинѣ его термическое число, тѣмъ оно сильнѣе и легче взрывается.

Дѣйствительно хлорноватая кислота тоже эндотермическое тѣло $(H+Cl+O_3)=-12C$ менѣе взрывчаго, чѣмъ Cl_2O. Если хлорноватую кислоту насытить ѣдкимъ кали, то при этомъ выдѣляется около 10C и получается бертолетовая соль $KClO_3$, тоже тѣло эндотермическое $(K+Cl+O_3)=-2C$, которая, какъ извѣстно намъ, является уже гораздо болѣе прочнымъ тѣломъ, чѣмъ Cl_2O и $HClO_3$; такъ, она при нагрѣваніи не взрывается. Впрочемъ такое индифферентное отношеніе ея къ нагрѣванію можно объяснить еще тѣмъ обстоятельствомъ, что она въ этомъ случаѣ превращается въ хлорно-калиевую соль $KClO_4$, которая является уже тѣломъ экзотермическимъ.

Приложеніе основаній термохиміи къ изслѣдованію химическихъ явленій.

Въ общей химіи мы познакомились со многими

химическими реакціями и изучили ихъ настолько, что знаемъ, при какихъ условіяхъ данная реакція идетъ въ извѣстномъ направленіи, но во многихъ случаяхъ оставалось невыясненнымъ, почему именно реакція идетъ въ данномъ направленіи, а не въ какомъ нибудь иномъ. Такимъ образомъ общая химія давала одно описаніе реакцій; она знакомила насъ съ фактами, не всегда разъясняя ихъ причины.

Термохимія же, при помощи своихъ положеній, главнымъ образомъ принципа наибольшей работы, — позволяетъ намъ болѣе сознательно относиться къ химическимъ реакціямъ, она даетъ возможность не только знать реакціи, но понимать ихъ. Уже и теперь, не смотря на недавнее существованіе термохиміи, какъ самостоятельнаго отдѣла, удовлетворительно объяснены съ ея помощью многія химическія явленія, которыя прежде считались необъяснимыми, а если и объяснялись, то съ очевидными натяжками; точно также многіе факты лишились характера произвольности и стали законными слѣдствіями строго опредѣленныхъ причинъ и явилась даже возможность во многихъ случаяхъ предсказывать реакціи, фактическимъ сравненіемъ, на которыхъ зиждятся подобныя разсужденія, являются термическія числа химическихъ соединеній, т. е. числа, выражающія въ калоріяхъ количество тепла,

выдѣляющееся при образованіи этихъ соединеній; числа эти могутъ быть и положительныя и отрицательныя, такъ какъ соединенія бываютъ экзотермическія и эндотермическія. Они обыкновенно бываютъ отнесены къ молекуламъ соединеній, выраженныхъ въ граммахъ, т.е. если напримѣръ, 1 гр. H при соединеніи съ Cl выдѣляетъ 22 C, то теплота образованія одной частицы HCl, выраженной въ граммахъ, будетъ тоже +22 C, такъ какъ въ ней только одинъ граммъ H; точно также, если одинъ граммъ C при соединеніи съ O выдѣляетъ 8 C, то теплота образованія одной частицы CO_2 будетъ +96 C, такъ какъ въ ней заключается 12 гр. углерода (C=12). Поэтому теплота образованія воды собственно будетъ = +68 C; мы преобразуемъ ее раньше черезъ 3HC исключительно въ видѣ сравнимости; дѣйствительно H_2O есть соединеніе, въ которомъ насыщено по двѣ единицы сродства каждаго элемента и потому частица ея является какъ бы вдвое большей въ сравненіи съ частицей HCl, соединенія 2-хъ одноатомныхъ элементовъ; такимъ образомъ количество воды, эквивалентное одной частицѣ HCl, представитъ собою половину частицы H_2O, что можно условно написать такимъ образомъ: $HO_{1/2}$ - и термическое число его будетъ +3HC

Вообще въ термохиміи не придерживаются строго обыкновенныхъ химическихъ

обозначений; когда пишутся формулы соединений, то подъ ними разумѣется не частица, а скорѣе эквивалентъ; поэтому въ виду удобства вычисленія, не стараюсь изображать соединенія непремѣнно въ видѣ частицъ, а употребляютъ въ случаѣ надобности половинныя частицы и вводятъ въ уравненіе элементы въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ. Для точности термохимическихъ вычисленій, непремѣнно нужно брать сравниваемыя количества, и потому если разсматривается не химическое уравненіе, а отдѣльныя соединенія, то нужно брать ихъ въ эквивалентныхъ частицахъ.

Для примѣра мы разсмотримъ слѣдующую реакцію, которая можетъ служить также хорошей иллюстраціей принципа наибольшей работы, какъ средства предугадывать направленіе реакціи. Предположимъ, что слѣдующіе четыре элемента Cu, H, Cl, O находятся въ соприкосновеніи въ такихъ условіяхъ, что они могутъ свободно реагировать между собой; постараемся опредѣлить, что получится въ результатѣ этой реакціи? Изъ того, что мы знаемъ о свойствахъ этихъ элементовъ, мы заключаемъ, что реакція можетъ имѣть только два направленія: во 1) могутъ получиться окись мѣди и хлороводородъ и во 2) — хлористая мѣдь и вода. (Реакцію соединенія

мѣди съ H и O съ Cl, какъ реакцію эндотермическую, мы не будемъ разсматривать). Согласно принятому въ термохимии обыкновенію, мы должны выразить это знаками такимъ образомъ:

1-ая комбинація: $Cu_{1/2}O_{1/2}+HCl$ и 2-ая комбинація: $Cu_{1/2}Cl+HO_{1/2}$. Если мы удвоимъ эти формулы, то получимъ цѣлыя частицы:

1) $CuO+2HCl$ и 2) $CuCl_2+H_2O$;

въ первой комбинаціи получится не $CuO+HCl$, какъ сразу кажется, а $CuO+2HCl$, потому что изъ того количества атомовъ, изъ котораго получается $CuCl_2$ и H_2O, непремѣнно получится $CuO+2HCl$. Это можно провѣрить, составивъ уравненіе. Такимъ образомъ мы видимъ, что употребляя эквивалентныя частицы, мы получимъ сразу вѣрные результаты, а это имѣетъ то удобство, что не требуется свѣряться съ уравненіями. Принявъ сказанное во вниманіе, условимся разъ навсегда давать термическія числа для элементовъ взятыхъ эквивалентными, а потому, опуская дальѣ дробные указатели, будемъ имѣть въ нашемъ распоряженіи, что Cu, соединяясь съ O, даетъ +21 C;

$(H+Cl)=+22C$; $(Cu+Cl)=26C$ и $(H+O)=34,5C$.

Составивъ алгебраическія суммы, находимъ, что 1-ая комбинація даетъ выдѣленіе +43C, а вторая +60,5 C. Поэтому реакція неминуемо пойдетъ въ

сторону образованія $CuCl_2$ и H_2O; даже можно сказать болѣе, если мы возьмемъ уже готовую первую систему соединеній, то изъ нея непремѣнно образуется вторая: $CuO+2HCl=CuCl_2+H_2O$, такъ какъ при этомъ выдѣляется: 17,5С.

Для второго примѣра разберемъ ту реакцію, которая противорѣчила таблицамъ сродства, вслѣдствіе чего онѣ и были отброшены. Четыре элемента: K, H, Br и Cl находятся въ соприкосновеніи, нужно опредѣлить исходъ реакцій. Здѣсь могутъ быть только двѣ комбинаціи: 1) $KBr+HCl$ и 2) $KCl+HBr$.

Возьмемъ термическія числа:

$(K+Br)=+100C$; $(H+Cl)=+22C$; $(K+Cl)=+105C$ и $(H+Br)=+9C$.

Отсюда видно, что въ результатѣ получится $KBr+HCl$, такъ какъ при этой реакціи выдѣляется maximum теплоты и если даже мы приведемъ HBr и KCl въ соприкосновеніе, то получимъ KBr и HCl, такъ какъ при этомъ выдѣлится еще +8С; такимъ образомъ мы получимъ здѣсь теоретическимъ путемъ выводъ, который подтверждается опытомъ. Изъ приведенныхъ примѣровъ въ достаточной мѣрѣ выясняется пріемъ, которымъ употребляютъ для изслѣдованія химическихъ явленій помощью термохиміи. Нужно только добавить, что при вычисленіяхъ подобнаго рода берутся числа точныя, со всѣми знаками, а не округленныя, кото-

рыя мы употребляли для примѣровъ. Такая точность имѣетъ то значеніе, что иногда разница въ 1С измѣняетъ направленіе реакціи, а также важно и то обстоятельство, что по получающимся числамъ мы можемъ судить, хотя и приблизительно, о степени энергіи, съ которой идетъ реакція, о степени ея быстроты и бурности.

Кромѣ того при вычисленіяхъ нужно принимать въ расчетъ всѣ источники тепла, какъ химическіе, такъ и физическіе; напр., вода можетъ при реакціи появиться или въ газообразномъ состояніи, или въ капельно-жидкомъ, а это не все равно: изъ физики извѣстно, что всякое измѣненіе состоянія агрегаціи сопровождается тепловыми явленіями.

Вопросомъ большой важности является также отношеніе реагирующихъ соединеній и продуктовъ ихъ взаимодѣйствія къ водѣ, если реакція идетъ въ водномъ растворѣ.

Многія химическія реакціи становятся понятными, если мы примемъ въ разсчетъ указанные факторы, — безъ принятія же ихъ, реакціи являются парадоксальными*.

Напримѣръ, въ прошлогоднемъ курсѣ былъ данъ слѣдующій способъ полученія іодоводорода: раздаты-

*) Обратите на это исключеніе особенное вниманіе.

вают въ водѣ іодъ и черезъ эту жидкость пропускают сѣроводородъ: $H_2S + 2J = 2HJ + S$.

Если мы не обратимъ вниманія на отношеніе всего этаго тѣла къ водѣ, то эта реакція, съ нашей точки зрѣнія, явится совершенно не сильной. H_2S, какъ извѣстно, является тѣломъ относительно прочнымъ: онъ выдерживаетъ довольно высокую температуру безъ разложенія и, если и горитъ на воздухѣ, то лишь въ силу громаднаго сродства O къ H. Іодоводородъ же — тѣло значительно менѣе прочное: стоитъ только опустить въ него слегка нагрѣтую стеклянную палочку и онъ разлагается, что доказывается выдѣленіемъ фіолетовыхъ паровъ іода. Такимъ образомъ является непонятнымъ, почему H_2S разложился, для того чтобы образовался гораздо менѣе прочный HJ. Точно также, если подставимъ термическія числа, то найдемъ, что эта реакція въ такомъ именно видѣ, согласно съ положеніями термохиміи, является абсурдомъ. Дѣйствительно:

$$(H+S) = -4{,}5C, \text{ а } (H+J) = -5C.$$

Тепловой эффектъ реакціи $= -4{,}5C - 12C = 16{,}5C$ — реакція эндотермическая и сама собой идти не можетъ. Но если мы примемъ во вниманіе вліяніе воды, то реакція эта станетъ весьма понятной.

Въ самомъ дѣлѣ подставимъ термическія чи-

сла въ новое уравненіе: $H_2S+2J+aq=2HJ+S+aq$ (здѣсь значекъ aq обозначаетъ, что въ реакціи принимаетъ участіе масса воды, свыше 100 частицъ, дѣйствующихъ растворяющимъ образомъ, причемъ введемъ въ вычисленіе и теплоты растворенія HJ и H_2S; приблизительно по частицу онѣ будетъ слѣдующая: $(H_2S+aq)=+4,7C$ и $2(HJ+aq)=+38C$.

Подставимъ вмѣсто каждаго члена уравненія его термическое число, и взявъ (H_2+S) и (H_2S+aq) съ минусами, такъ какъ при реакціи H_2S разрушается и при этомъ выдѣляется изъ раствора, — беремъ алгебраическую сумму чиселъ, которая и будетъ выражать собой тепловой результатъ реакціи: $-4,5C-4,7C-12C+38C=+17C$. Слѣдовательно въ такомъ видѣ реакція эта является экзотермической и потому вполнѣ возможной. Такимъ образомъ мы видимъ, что эта реакція идетъ исключительно вслѣдствіе сильнаго стремленія HJ къ растворенію въ водѣ отсюда мы можемъ заключить и обратное, т. е., что въ отсутствіе воды этой реакціи быть не можетъ, а должна идти даже обратная. Это и подтверждается на опытѣ; если H_2S пропускать черезъ растворъ іода не въ водѣ, а въ другой какой нибудь жидкости, напр., въ спиртѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ и др., то іодоводорода не образуется; точно такъ же, если дѣйствовать H_2S

ла J въ сухомъ видѣ, то реакція не происходитъ, но если дѣйствовать HJ на сухой сѣрный цвѣтъ при нагрѣваніи, то образуется H_2S.

Есть еще одна подобная реакція важная въ техническомъ отношеніи; она интересна также и потому, что прежде, когда не было еще выяснено вліяніе растворяющей воды на ходъ реакціи, она приводилась, какъ возраженіе противъ термохиміи. Это реакція разложенія воды дѣйствіемъ хлора, — на которой основано отбѣленіе тканей и бумажной массы: $H_2O+2Cl=2HCl+O$. Тепловой результатъ будетъ: $-68C+44C=-24C$. Реакція оказывается эндотермической и не можетъ идти при обыкновенныхъ условіяхъ, но реакція эта идетъ въ массѣ воды, поэтому нужно принять во вниманіе теплоту растворенія хлороводорода и хлора: $(HCl+aq)=+17C$; $(Cl+aq)=+3C$; теперь, если подставимъ въ уравненіе: $H_2O+2Cl+aq=2HCl+O+aq$, то получимъ: $-68C-6C+44C+34C=+4C$; такимъ образомъ реакція эта вполнѣ возможна, хотя и должна идти медленно, такъ какъ ея тепловой результатъ не очень великъ. Отсюда понятна найденная практически необходимость присутствія большого количества воды при отбѣленіи хлоромъ; вода здѣсь не только служитъ для выдѣленія изъ нея отбѣливающаго кислорода, но и для растворенія образовав-

чалося HCl; если бы воды было ровно столько, сколько нужно ея для реакціи съ хлоромъ, т.е. соотвѣтственно ур-нію: $H_2O+2Cl=2HCl+O$, то реакція не могла бы идти.

Разсмотримъ теперь интересный въ практическомъ отношеніи вопросъ о разлагающемъ дѣйствіи металловъ на воду. Извѣстно, что нѣкоторые металлы разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ, другіе только при нагрѣваніи или въ присутствіи кислотъ, а третьи вовсе не разлагаютъ ея. Разложеніе воды металломъ состоитъ собственно въ томъ, что металлъ окисляется насчетъ кислорода воды, а освободившійся водородъ выдѣляется. Отсюда съ точки зрѣнія термохимиитъ металлы будутъ разлагать воду, у которыхъ теплота образованія окисла больше теплоты образованія воды: $(H_2O)=34,5C$. (Мы берем здѣсь для воды болѣе точное термическое число). Приведемъ термическія числа окисловъ нѣкоторыхъ металловъ:

$(K+O)=+70C$	$(Zn+O)=+41,8C$	$(Pb+O)=+25C$
$(Na+O)=+50C$	$(Sn+O)=+34,9C$	$(Hg+O)=+21C$
$(Ca+O)=+66C$	$(Fe+O)=+34,5C$	$(Cu+O)=+20C$
$(Sr+O)=+65C$	$(Cd+O)=+33C$	$(Ag+O)=+3C$

Мы видимъ, что термическія числа окисловъ K, Na и Ca значительно превышаютъ теплоты об-

разованія воды, поэтому эти окислы могутъ образоваться посредствомъ разложенія воды: $Ca+H_2O=CaO+H_2O$; тепловое число этой реакціи будетъ довольно большое: +31,5С. Этотъ выводъ соотвѣтствуетъ дѣйствительности; изъ курса мы знаемъ, что щелочные и щелочно-земельные металлы энергично разлагаютъ воду и при обыкновенной температурѣ.

Окислы Zn, Sn, Fe и Cd даютъ термическія числа, колеблющіеся около 34,5С; у Zn и Sn они больше; у Fe равно 34,5, а Cd меньше. Всѣ эти металлы не разлагаютъ воду при обыкновенной температурѣ (только Zn можетъ разлагать, но и то находясь въ особыхъ условіяхъ, будучи въ мелко раздробленномъ состояніи, въ видѣ цинковой пыли.) Собственно для Zn и Sn это кажется еще понятнымъ, такъ какъ ихъ числа превышаютъ всетаки 34,5С, но дѣло въ томъ, что при реакціи изъ капельно-жидкой воды водородъ долженъ выдѣлиться не въ жидкомъ видѣ, а въ видѣ газа, слѣдовательно должно принять во вниманіе скрытую теплоту его испаренія. Это число въ точности и не извѣстно, но зная трудную сгущаемость водорода, мы должны заключить, что оно не маленькое (приблизительно около 10 калорій на 1 гр. H). Но всѣ эти металлы, какъ извѣстно изъ курса, способны разлагать воду при возвышенной температурѣ, а также при участіи кислотъ. 1-й случай разло-

ченія основывается на томъ обстоятельствѣ, что, при дѣйствіи высокой температуры, не только принимаетъ участіе посторонняя энергія, въ видѣ постояннаго притока теплоты, но кромѣ того и вода находится въ состояніи пара, а теплота образованія такой воды будетъ только +24 С, гораздо менѣе 34,5 (послѣднее число потому больше, что при переходѣ воды изъ газообразнаго состоянія въ жидкое выдѣляется скрытая теплота испаренія, отчего и увеличивается ея термическое число). Но все таки и въ этомъ случаѣ видно значеніе термическихъ чиселъ окисловъ: Zn разлагаетъ воду при 100°, Sn и Fe — при красномъ каленіи, а Cd — при очень высокой температурѣ. 2-й случай разложенія воды разсматриваемыми металлами, т. е. въ присутствіи кислотъ, объясняется тѣмъ, что реакція между окислами металловъ и кислотъ сопровождается всегда выдѣленіемъ тепла; для нашихъ металловъ (за исключеніемъ Sn) она будетъ: (MO + H_2SO_4 + aq) = около 11 С; эта энергія повышаетъ соотвѣтственно общій тепловой эффектъ реакціи, такъ что въ этихъ новыхъ условіяхъ она можетъ идти. Для олова же теплота соединенія съ кислотами очень мала, около +2 С, поэтому оно при дѣйствіи же кипящей крѣпкой HCl выдѣляется водородъ, но это выдѣле-

ніе происходитъ здѣсь не отъ разложенія воды, а есть результатъ другой реакціи: $Sn+2HCl=SnCl_2+H_2$, идущей и въ отсутствіи воды; эта же реакція является возможной, такъ какъ теплота образованія хлороводорода (H+Cl) = +22C, т.е. гораздо меньше теплоты образованія воды, а потому для Sn является легче разложить HCl, нежели воду.

Наконецъ 3-ій рядъ окисловъ, напр., CuO имѣетъ термическія числа гораздо меньшія 34,5C; поэтому эти металлы вродѣ Cu, Hg и Ag вовсе не разлагаютъ воды ни при дѣйствіи высокой температуры, ни при содѣйствіи кислотъ. Собственно говоря, они реагируютъ со кислотами и растворяются въ нихъ, но при этомъ не выдѣляется водорода, что слѣдовало бы признакомъ происходящаго въ реакціи разложенія воды, а выдѣляется NO или SO_2 и т. под., но это показываетъ, что окисленіе этихъ металловъ идетъ въ реакціи на счетъ кислоты, а не воды, напр. $3Cu+2HNO_3=3CuO+2NO+H_2O$, а потомъ $3CuO+6HNO_3=3Cu(NO_3)_2+3H_2O$; тогда какъ при цинкѣ въ присутствіи кислоты реакція идетъ такъ: $Zn+H_2O=ZnO+H_2$ и потомъ $ZnO+2HNO_3=$ $=Zn(NO_3)_2+H_2O$. Такое индефференткое отношеніе этихъ металловъ къ водѣ, несмотря на присутствіе кислоты, объясняется тѣмъ, что и по прибавленіи теплоты реакціи (между кислотой и

окисломъ которая у этихъ металловъ колеблется отъ 8С до 10С) къ прежнему термическому эффекту реакціи, она все таки остается эндотермической, напр., для Cu теплота образованія окиси (CuO) = 21С, а теплота образованія соли (CuO + HCl) = +7С, что вмѣстѣ составитъ 28С, т.е. количество меньшее 34,5С нужныхъ для разложенія воды. Изъ этого разсмотрѣнія понятна справедливость сказаннаго нами въ началѣ прошлаго курса, что, при дѣйствіи металловъ на разбавленныя кислоты, водородъ выдѣляется собственно изъ воды, а не изъ кислоты; послѣдняя же своимъ присутствіемъ, въ силу сродства своего къ образующемуся окислу лишь увеличиваетъ энергію реакціи.

Много можно бы привести еще примѣровъ, если бы размѣры нашего курса позволяли это сдѣлать.

Почти всѣ химическія явленія, какъ тѣ, которыя мы изучали, такъ и тѣ, которыя намъ предстоитъ еще изучать, становится легко объяснимыми и понятными по приложеніи къ нимъ принциповъ термохиміи.

Мы говоримъ „почти" всѣ явленія, потому что есть еще одинъ отдѣлъ реакцій, недостаточно изслѣдованный, въ которомъ приходится поэтому вдаваться въ исключенія, хотя эти исклю-

ченія только казущіяся: ихъ и теперь можно объяснить себѣ отчасти,—а при дальнѣйшемъ развитіи термохиміи они несомнѣнно совсѣмъ исчезнутъ.

Этотъ отдѣлъ обнимаетъ собою всѣ тѣ реакціи, продукты которыхъ легко разлагаются и диссоціируютъ; всѣ же остальныя реакціи, у которыхъ продуктами являются тѣла прочныя, безусловно подчиняются принципамъ термохиміи. Изъ прошлаго курса мы знаемъ, что диссоціація есть частное разложеніе, претерпѣваемое многими тѣлами,—такое, что каждой температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное количество разложившагося вещества, что температура, при которой начинается диссоціація, лежитъ значительно ниже температуры полнаго разложенія и различна для различныхъ веществъ, напр. HCl начинаетъ диссоціировать при 100°, а $HgCl_2$ при 350°. Что такое представляетъ изъ себя диссоціація съ термохимической точки зрѣнія и отчего зависитъ ея начальная температура, мы пока этого не знаемъ, но во всякомъ случаѣ можно и теперь сказать, что начальная температура диссоціаціи химическихъ соединеній не зависитъ отъ количества теплы, выдѣляющагося при ихъ образованіи. Благодаря,

такой неопредѣленности, можно иногда впасть въ ошибку при опредѣленіи направленія реакціи, что видно изъ слѣдующаго примѣра.

Теплота образованія $HgCl_2$ равна +63С, а теплота образованія эквивалентнаго количества HCl, т.е. 2HCl, равна +44С. Отсюда, на основаніи принципа наибольшей работы, мы заключаемъ, что такая реакція: $2HCl + Hg = HgCl_2 + H_2$ — вполнѣ возможна, такъ какъ при ней выдѣляется +19С. Дѣйствительно производимъ эту реакцію въ запаянныхъ трубкахъ при нагрѣваніи около 300°; при этомъ оказалось, что реакція эта не идетъ до конца: какъ только образуется нѣкоторое количество $HgCl_2$ и H_2, такъ она прекращается, такъ что въ результатѣ получается сразу четыре тѣла: $HgCl_2$, H_2, HCl и Hg. Мало того, прямой опытъ показываетъ, что возможна и обратная реакція: при пропусканіи водорода надъ нагрѣтой $HgCl_2$ получается HCl и Hg. Такимъ образомъ эта реакція не подчиняется принципу наибольшей работы и даже противорѣчитъ ему.

Но это заключеніе можно съ ѣсть уяснить, принявъ во вниманіе участіе диссоціаціи. Какъ мы уже упоминали, ясорная ртуть начинаетъ диссоціировать при 350°, а реакція между Hg и HCl идетъ около этой температуры. Слѣдовательно реакція эта не пойдетъ до конца, потому что

по закону диссоціаціи каждой опредѣленной температурѣ соотвѣтствуетъ опредѣленное количество разложившагося вещества; значитъ, хотя при реакціи и будетъ постоянно образоваться $HgCl_2$, но она тотчасъ же и будетъ разлагаться на Hg и Cl за исключеніемъ того количества ея, которое соотвѣтствуетъ данной температурѣ; освобождающіеся Cl будетъ тотчасъ же соединяться съ H, такъ какъ HCl еще проченъ при этой температурѣ. Что же касается до обратной реакціи, то она только казущаяся; при нагрѣваніи, $HgCl_2$ разлагается на Hg и Cl не отъ дѣйствія водорода, а просто въ силу диссоціаціи, а HCl образуется при этомъ оттого, что протекающій H встрѣчаетъ свободный Cl при условіяхъ удобныхъ для ихъ соединенія. Такое разложеніе $HgCl_2$ при этой же температурѣ происходитъ и безъ всякаго участія водорода дѣйствіемъ одного только нагрѣванія.

Аналогичный фактъ наблюдается при взаимодѣйствіи Na, Cl и Br. Такъ какъ (Na+Cl)=+97C, а (Na+Br)=+91C, то по принципу наибольшей работы, единственно возможной реакціей является: NaBr+Cl=NaCl+Br, обратной же реакціи быть не можетъ.

Но если нагрѣть NaCl съ Br до 350°, то въ результатѣ получается около 5% NaBr, чего, конечно, не должно быть. Это объясняется тѣмъ, что NaCl

диссоціируетъ при 350°; слѣдовательно въ появленіи NaB_2 нѣтъ ничего удивительнаго; напротивъ можно удивляться тому, отчего его образовалось такъ мало.

Гораздо болѣе затрудненій встрѣчается при разъясненіи противорѣчій, которыя встрѣчаются въ реакціяхъ, идущихъ въ водномъ растворѣ.

Это зависитъ отчасти отъ того, что мы не знаемъ въ точности, что такое представляютъ собою растворы; а главнымъ образомъ отъ того, что при раствореніи многихъ тѣлъ въ водѣ почти всегда наблюдается диссоціація. Извѣстно, что, напримѣръ, соли, растворяясь въ водѣ, обыкновенно распадаются на кислоту и основаніе, это особенно замѣтно у борнокислыхъ солей, на что мы въ свое время указывали. Диссоціація зависитъ эта отъ количества воды, именно, увеличивается съ увеличеніемъ ея количества, поэтому въ очень жидкихъ растворахъ можетъ оказаться, что въ противность 1-му положенію, реакція идетъ сама собою, но съ поглощеніемъ тепла. Напр, если смѣшать такіе растворы: K_2SO_4 и HNO_3, чтобы на частицу каждаго вещества, выраженную въ граммахъ, приходилось по 10 литровъ воды, то произойдетъ такая реакція: $K_2SO_4+HNO_3=KHSO_4+KNO_3$, и между тѣмъ термометръ покажетъ пониженіе температуры.

Бертло занялся спеціально этимъ вопросомъ и ему удалось разъяснить это противорѣчіе. Оказывается, что въ крѣпкихъ растворахъ реакція эта идетъ съ выдѣленіемъ тепла, около 1С. Но съ прибавленіемъ воды, въ зависимости отъ ея количества начинается диссоціація всѣхъ трехъ солей, при чемъ сильнѣе всѣхъ разлагается $KHSO_4$.

Изслѣдованія по методу Рауля указываютъ на то, что кислыя соли двуосновныхъ кислотъ диссоціируютъ въ водныхъ растворахъ гораздо сильнѣе, чѣмъ среднія; само собою, что при этомъ разложеніи происходитъ тѣмъ сильнѣе поглощеніе тепла, чѣмъ разлагается соль и слѣдовательно образованіе, въ разбираемомъ примѣрѣ, кислой соли составляетъ одну изъ наиболѣе важныхъ причинъ кажущейся эндотермичности реакціи, кромѣ того, такъ какъ всѣ образующіяся при этой реакціи суть тѣла экзотермическія, то разложеніе ихъ сопровождается поглощеніемъ тепла. Значитъ, при реакціи и въ очень большомъ видѣ выдѣляется нѣкоторое количество тепла; но образовавшіяся $KHSO_4$ сейчасъ же разлагается и разложеніемъ своимъ поглощаетъ очень много тепла, что и обусловливаетъ пониженіе температуры.

Такимъ образомъ поглощеніе тепла происходитъ тогда, когда реакція уже закончилась.

Изъ разобраннаго сейчасъ примѣра видно, что на ходъ

и направленія реакціи вліяетъ только тепло, выдѣляемое химической реакціей, тепло же физическое не вліяетъ на него. Такое раздѣленіе тепла по происхожденію является весьма затруднительнымъ, какъ, напр., въ данномъ случаѣ реакція сама по себѣ была экзотермическая и имѣла извѣстное направленіе, въ смыслѣ образованія $KHSO_4$ и KNO_3; направленіе и ходъ ея не измѣнились, когда вслѣдствіе диссоціаціи теплота стала поглощаться, очевидно, что эр поглощеніе тепла, происходящее также вслѣдствіе химической реакціи будетъ физическимъ тепломъ по отношенію къ реакціи образованія $KHSO_4$ и KNO_3.

Такое раздѣленіе тепла необходимо принять во всѣхъ вообще случаяхъ - иначе возможны грубыя ошибки и недоразумѣнія. Неопредѣленность и затрудненія въ этомъ отдѣлѣ эндотермическихъ реакціи происходятъ также оттого, что намъ въ точности неизвѣстно, какого рода измѣненія претерпѣваютъ тѣла при раствореніи; законъ Рауля наталкиваетъ насъ частью на разрѣшеніе этого вопроса; въ самомъ дѣлѣ, если вдуматься въ постоянство раулевскихъ чиселъ, то можно притти къ заключенію, что частицы при раствореніи претерпѣваютъ лишь механическія измѣненія; онѣ какъ будто при этомъ дѣлаются больше, такъ сказать распираются растворителемъ. Наконецъ укажемъ еще на одно ва-

это обстоятельство, которое может служить препятствіемъ для термохимическихъ изслѣдованій и потому пока составляетъ слабую сторону термохиміи. Оно заключается въ нашемъ незнаніи теплоты образованія молекулъ различныхъ элементовъ. При опредѣленіи прямымъ опытомъ термическихъ чиселъ различныхъ соединеній, обыкновенно какъ бы предполагается, что элементы состоятъ какъ бы изъ отдѣльныхъ атомовъ; но въ дѣйствительности, чтобы получить элементы въ видѣ атомовъ, нужна затрата извѣстнаго количества энергіи.

Поэтому наши термическія числа являются не абсолютными числами, а относительными; они въ сущности представляютъ собою разность отъ истинной теплоты образованія химическаго соединенія, минусъ количество теплоты, затраченное на разъединеніе молекулъ, составляющихъ его элементовъ.

По всей вѣроятности теплота образованія соединеній, но все же ее игнорировать нельзя; она также имѣетъ вліяніе на результатъ вычисленія и незнаніе ея можетъ повести къ ошибкамъ.

Но если это знаніе нами пока не достигнуто, то нельзя его еще считать вовсе недостижимымъ, всякорѣ доказываетъ, что его можно когда нибудь добиться.

Относительно и теперь есть некоторыя указанія на количество теплоты, выдѣляющейся при образованіи молекулъ и поглощающейся при ихъ разложеніи. Такъ, напр., зная опредѣленное количество гремучаго газа и точно замѣтивъ температуру его взрыва (она лежитъ около 400°); присоединивъ къ этимъ данымъ ранѣе опредѣленныя теплоемкости H и O, легко было вычислить количество тепла, поглощенного гремучимъ газомъ до момента его взрыва, которое выражаетъ собою теплоту, ушедшую на разложеніе молекулъ; количество это оказалось равнымъ +5C, хотя впрочемъ еще неизвѣстно, сколько изъ него пошло на долю кислорода и сколько на долю водорода.

Но если мы будемъ знать побольше такихъ фактовъ, то можно будетъ опредѣлить теплоту образованія молекулы каждаго элемента въ отдѣльности, потому что намъ извѣстны такіе элементы, которые легко можно получить въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ; такъ, напр., у ртути и кадмія молекулы при обыкновенной температурѣ состоятъ изъ одного атома; галоиды также не при особенно высокой температурѣ (ярко-красного каленія) находятся въ видѣ отдѣльныхъ атомовъ. Опредѣливъ предварительную затрату энергіи при соединеніи одного изъ этихъ элементовъ съ какимъ-нибудь другимъ, мы тѣмъ самымъ опредѣлимъ теплоту образованія молекулы этого второго элемента и газы

путемъ различныхъ сопоставленій, переходя постепенно отъ одного элемента къ другому, мы такимъ образомъ опредѣлимъ теплоту образованія молекулъ всѣхъ элементовъ. Поэтому уничтоженіе другого важнаго пробѣла въ термохиміи есть только дѣло времени.

Въ заключеніе намѣтимъ тотъ путь, по которому должна пойти химія съ развитіемъ ея важнаго отдѣла — термохиміи. По ученію механической теоріи тепла, — „теплота есть живая сила колебанія мельчайшихъ частицъ, изъ которыхъ состоятъ тѣла"; кромѣ того по закону сохраненія энергіи — „живая сила никогда не можетъ возникнуть сама собой, безъ затраты потенціальной энергіи". Отсюда мы заключаемъ, что теплота, развивающаяся при химическихъ реакціяхъ, является результатомъ работы какого-нибудь движенія частицъ тѣлъ, участвовавшихъ въ реакціи. Во многихъ химическихъ реакціяхъ мы имѣемъ одинъ завѣдомый источникъ тепла — это измѣненіе объема при реакціи; оно обусловливаетъ собою измѣненіе разстоянія между частицами, что, какъ извѣстно изъ Физики, всегда сопровождается тепловыми явленіями (сближеніе частицъ — выдѣленіе тепла,

и удаленіе-поглощеніемъ тепла) Есть и такія реакціи, гдѣ измѣненія объема не происходитъ и гдѣ не существуетъ, слѣдовательно, этого физическаго источника тепла,- въ такихъ реакціяхъ выдѣляющаяся теплота является исключительно результатомъ работы передвиженія самихъ атомовъ.

Какая это работа и какое движеніе имѣютъ при этомъ атомы, мы этого еще не знаемъ, но нѣтъ ничего невѣроятнаго, что сопоставивъ термохимическія положенія съ теоремами механики, можно будетъ когда нибудь опредѣлить родъ этого движенія.

Тогда химія сдѣлается механикой атомовъ, освободится отъ теперешняго незавидного положенія,- науки съ громадной описательной частью и перейдетъ въ отдѣлъ точныхъ математическихъ наукъ.

Конецъ.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ
БИБЛИОТЕКА