

11/4

Неорганическая
ХИМИЯ

Лекции, читанные въ 18⁹⁶/97 акад. году

профессоромъ

А. Колли

студентамъ Императорскаго
Техническаго Училища.

Провер. 1935

Курсъ I.



Часть 2.^я Металлы.

2

ПРОВЕРЕНО
1952

Москва.

Издание лекцій развѣшено

Профессоръ Шолле



Периодическая система элементов.

Въ предыдущихъ курсахъ при разсмотрѣннн каждой отдельной группы постоянно указывалось на то, что свойства элементовъ находятся въ прямой зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса. Эта зависимость наблюдается не только въ пределахъ отдельныхъ группъ, но и при совокупномъ разсмотрѣннн всехъ элементовъ. Располагаясь по нѣсколькимъ элементамъ въ рядъ въ возрастающнй порядкѣ ихъ атомнаго вѣса; первый элементъ $H=1$, мы отыскали, а наименьшъ съ сродствующаго лантъ - литія: $Li=7$, $Be=9$, $B=11$, $C=12$, $N=14$, $O=16$, $Fe=19$, $Na=23$, $Mg=24$, $Al=27$, $Si=28$, $P=31$, $S=32$, $Cl=35,5$, $K=39$, $Ca=40$ и т.д. Рассматривая этотъ рядъ мы замечаемъ, что сходный съ Li элементъ Na находится отъ него черезъ 6 элементовъ; на такомъ же разстояннн стоитъ Be отъ его аналога Mg ; B отъ Al ; N отъ P и т.д., и вообще черезъ каждые 6 элементовъ свойства ихъ повторяются, всякій элементъ аналогиченъ по свойствамъ элементу, стоящему седьмымъ отъ него; поэтому каждые 7 элементовъ составляютъ между собой періодъ, заключающнй въ себѣ элементы, свойства которыхъ различаются между собою, но представляютъ полную аналогию свойствамъ элементовъ другой періода, стоящихъ на соответственныхъ мѣстахъ. Такъ, у насъ изъ выписанныхъ элементовъ 14 сначала

образуют два периода: 1) Li - Fe и 2) от Na до Cl включительно. — Такая связь между свойствами элементов и их атомными весами была указана впервые в 1869 году проф. С. Петербургского университета Менделѣевым в форме следующаго закона: свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов, или, выражаясь алгебраически, представляют периодическую функцию. На основаніи этого закона Менделѣев составилъ таблицу (см.), въ которой расположилъ все элементы по периодамъ и назвалъ ее периодической системой элементов. Онъ предложилъ эту систему, какъ естественную классификацію элементов въ систематическомъ порядкѣ, которая основана не на сходствѣ и различіи какихъ нибудь произвольныхъ, можетъ быть, случайныхъ, признаковъ, а на томъ, что составляетъ индивидуальную особенность каждаго элемента, его главное и точно измеримое свойство — на величину атомнаго веса. Для того, чтобы проверить это положеніе Менделѣева, обратимся къ самой периодической системѣ. Но прежде чѣмъ перейти къ полному разсмотрѣнію свойствъ необходимо установить нѣкоторый критерій для распознаванія сходства. Такое вспомогательное средство представляетъ изоморфизмъ. Изоморфизмомъ называется способность телъ, рас-

тицы которых составлены из одинакового числа атомов, одинаково расположены, кристаллизуются в последовательных или средних формах.

Кристаллизация же свойственна всякому элементу, причем не симметричные формы, которые образуются при этом процессе, бывают крайне разнообразны, образуя, однако, 5 типичных форм. Примером изоморфизма можно привести хлористые соединения Na и K, которые кристаллизуются в формах правильной системы, характеризующейся тремя равными и взаимно перпендикулярными осями. Эти два соли выкристаллизовываются из растворов в кубах, но таким образом, что каждый кристалл заключает только или KCl или NaCl, но никак не оба соли вместе; такое явление наз. неполным изоморфизмом. Полный же изоморфизм характеризуется тем, что каждый кристалл будет заключать в себя оба кристаллизующихся соли, причем количество одной относительно другой может быть крайне разнообразно. Примером такого явления можно привести двойные соли, между прочим квасцы. Обыкновенные, аммонийевые квасцы в состав своем выражаются формулой: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. На подобность соединений можно ясно показать сходство природы элементов; именно, оказывается, что можно получить одинаковые кристаллические формы

1. sub.
2. sub.
3. sub.

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
				RH_4	RH_3	RH_2	RH	
Ряд 1	$H=1$							
2	$Li=7$	$Be=9$	$B=11$	$C=12$	$N=14$	$O=16$	$F=19$	$Ne=20$
3	$Na=23$	$Mg=24$	$Al=27$	$Si=28$	$P=31$	$S=32$	$Cl=35,5$	
4	$K=39$	$Ca=40$	$Sc=44$	$Ti=48$	$V=51$	$Cr=52$	$Mn=55$	$Fe=56, Co=58,6, Ni=58,6$
5	$Cu=63$	$Zn=65$	$Ga=70$	$Ge=72$	$As=75$	$Se=79$	$Br=80$	
6	$Rb=85$	$Sr=87$	$Y=89$	$Zr=90$	$Nb=94$	$Mo=96$		$Ru=103, Rh=104, Pd=106$
7	$Ag=108$	$Cd=112$	$In=113$	$Sn=118$	$Sb=120$	$Te=125$	$I=127$	
8	$Cs=133$	$Ba=137$	$La=138$	$Ce=140$	$Pr=142$			
9								
10			$Yb=173$		$Ta=182$	$W=184$		$Os=191, Ir=193, Pt=196$
11	$Au=198$	$Hg=200$	$Tl=204$	$Pb=206$	$Bi=208$			
12				$Tl=232$		$U=240$		
	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

цовъ, сѣмъ замѣтитъ К со аналогамъ Li, Na, и т.
также радикальной группой NH_4 , аммоніемъ, игра-
ющимъ роль оснований; на мѣсто же S можно поста-
вить Se, Te или Br, а аммоній замѣщается дру-
гимъ свободнымъ или же элементомъ; и во всякомъ случаѣ
сущаясь кристаллы будутъ имѣть одну и ту же

форму. Если же станем заменять какой нибудь из этих элементов другим, ему не сходным, то окажется, что это при условии сохранения той же кристаллической формы невозможно. Таким образом изоморфизм является непрерывным, а следовательно и определенным признаком сходства соединений.

Переходя теперь к вынесению периодичности свойств, условились называть горизонтальные строки таблицы рядами, а вертикальные — группами. Рассматривая зависимость кислородных соединений мы замечаем, что все члены каждой группы дают один и тот же окисел, вполне характеризующий эту группу. Переходя же от одной группы к другой, мы обнаруживаем увеличение числа атомов кислорода на единицу; так, первая группа образует окисел состава H_2O , вторая — состава H_2O_2 или HO , третья — H_2O_3 , четвертая — H_2O_4 или HO_2 , пятая — H_2O_5 , шестая — H_2O_6 или HO_3 и седьмая — H_2O_7 , т.е. каждая группа в вышних кислородных соединениях отличается от типа предыдущей группы на один атом кислорода. Чтобы привести примеры обратимся к последним четырём группам, большинство членов которых уже известны нам; так, углерод образует соединение CO_2 . Фосфор — P_2O_5 , член шестой группы — сера даёт соединение SO_3 , и наконец,

галогенная группа дает окислы типа R_2O_7 , хотя и мало постоянные, например, соединение йода с кислородом, ангидрид йодной кислоты, имеют состав I_2O_7 . Таким образом законность кислородных соединений легко обнаруживается при рассмотрении состава высших окислов: эта законность заключается в том, что с возвышением атомного веса увеличивается способность элементов присоединять большее количество кислорода.

Относительно же водородных соединений мы замечаем обратное. Первые три группы почти не соединяются с водородом, и если и есть соединения, то они, во первых, крайне непостоянны, во вторых, представляют как бы сплавы элемента с водородом. Начиная же с 4^{ой} группы мы уже обнаруживаем прочные соединения, причем 4^{ая} группа дает соединение типа RH_4 , пятая — RH_3 , шестая — RH_2 , седьмая — RH . Так, мы знаем, что углерод образует с водородом газ CH_4 (метан), элемент 5^{ой} группы азот дает соединение NH_3 (аммиак), кислород образует H_2O , а хлор — HCl . Из этих примеров можно вывести заключение, что способность элементов соединяться с водородом уменьшается с увеличением атомного веса.

Если теперь рассматривать элементы относительно их металлических свойств, то оказывается,

что в группы с увеличением атомного веса увеличивается металличность элементов. Так, в 1^{ой} группе литий есть металл. Натрий уже более энергичное основание, калий еще более и самое энергичное основание есть цезий. Во 2^{ой} группе самым энергичным металлом является барий; во 3^{ей} бор по свойствам считается и металлом и металлоидом, а алюминий является уже металлом. Особенный интерес представляют остальные группы преимущественно металлоидного характера; и здесь все-таки с увеличением атомного веса увеличивается металличность. Так, в 4^{ой} группе углерод — металлоид, кремний обладает отчасти и теми и другими свойствами, а свинец уже металл. Во 5^{ой} группе азот и фосфор — металлоиды, мышьяк уже имеет слабо выраженные металлические свойства (его блеск); сурьма и металл и металлоид, а висмут уже можно приписать к металлам. Такое же явление наблюдается и в 6^{ой} и 7^{ой} группах, причем в последней оно выражается еще довольно ясно — именно последний член этой группы йод обладает металлическим блеском. —

Если же рассматривать свойства металличности в ряды, то становится, что с увеличением атомного веса уменьшаются металлические признаки. Например, литий — металл, бериллий тоже металл

Металлы

2.

Боръ-и металлы и металлоиды; углеродъ и сѣра и въ
остальные — азотъ, кислородъ, фторъ — уже металлоиды. Изъ этихъ же положеній вытекаетъ, что въ
последнихъ четырехъ группахъ съ уменьшеніемъ ато-
много вѣса увеличивается металлоидный характеръ
элементовъ.

Кислородные и водородные соединения указываютъ
на нѣкоторую законность въ распределеніи между
элементами эквивалентности; но такъ какъ эквивален-
тность узнается по водороднымъ соединениямъ, то мы
и рассмотримъ такіе соединения; но въ виду того, что
первые три группы съ ними не соединяются, то для
опредѣленія эквивалентности элемента рассмотримъ
его газодные соединения. Изъ опытовъ, произведенныхъ въ
этомъ направленіи, выведено, что элементы 1^{ой} и 7^{ой} груп-
пы одноэквивалентны, 2^{ой} и 6^{ой} дву-, 3^{ей} и 5^{ой} трехъ и 4^{ой}
и четырехъ эквивалентны. Периодическій законъ оказалъ
вполнѣ пришедшимъ и для физическ. свойствъ то-
же: температуры кипенія и плавленія, удѣльные вѣ-
са, магнитныя явленія, электроотрицательности и дру-
гія условныя данныя — все они соблюдаютъ ту или
другую форму зависимости отъ величины атомнаго
вѣса.

Такимъ образомъ можно вывести заключение, что
периодическій законъ явился способностью химическ. инди-
видуумовъ производить гармоническую, въ зави-

стности отъ массы, повторяемость свойствъ. Благодаря
 некоторымъ исключеніямъ, о которыхъ будетъ сказано
 дальше, періодическая законность могла бы еще казатъ
 ся несколько неправильной, если бы она не выставила
 новаго основанія, кладущаго на періодическую
 функцію элементовъ особый самодѣятельный отпечатокъ.
 Это именно то, что періодическая законность первая
 дала возможность видѣть неоткрыт^{ые} элементы въ
 такой дѣлѣ, до которой невооруженные этой закономно-
 стью химическіе знанія до того поръ не достигали,
 и при этомъ новые элементы, раньше ихъ открытія,
 рисовались съ цѣлою массою свойствъ. Потому что Мен-
 делѣевъ открылъ законность, тѣсно связывающую все
 свойства элементовъ, какъ тогда же сдѣлавъ попы-
 тку предсказать свойства нѣсколькихъ неоткрытыхъ
 элементовъ. Такъ, онъ описалъ элементъ, названный имъ
 эка-алюминіемъ (т.е. алюминій прил.), и, когда Лекон-
 де-Бизабранъ открылъ въ цинковомъ рудѣ металлъ
 галлій (Ga), онъ прямо высказалъ, что этотъ элементъ
 обладаетъ свойствами эка-алюминія, что и подтверди-
 лось дальнейшими изслѣдованіями Леконка. Когда же
 Нильсонъ открылъ металлъ скандій, онъ прямо от-
 вѣлъ ему место въ 4^{ой} группѣ, то Менделѣевъ ука-
 залъ, что атомный вѣсъ его неверенъ, далъ ему
 теоретически новый и настаивалъ на томъ, что скан-
 діи соответствуютъ экабору, котораго свойства были

или описаны гораздо раньше. Действительно, дальнейшие опыты показали, что Менделѣевъ былъ правъ, и скандинавскій элементъ экзотера въ 3^ю группу. Это такъ же несколько летъ тому назадъ былъ открытъ Вилкиеромъ металл германіи (Ge), который оказался экзотическимъ Менделѣева, вполне подтвердивъ предсказаніе этого ученаго. Кроме того Менделѣевъ исправилъ въ которыхъ атомные веса, которые тогда были приняты. Напримеръ, атомный весъ индія принимался тогда въ $\frac{2}{3}$ нынѣшняго, а потому и не подходилъ по свойствамъ въ периодической системѣ на отведенное мѣсто; то же самое было и съ цезіемъ. Менделѣевъ же исправилъ эти ошибки и отвѣлъ этимъ элементамъ мѣста, которые они занимаютъ и теперь.

Особенный интересъ представляетъ периодическая система теперь съ открытіемъ новыхъ элементовъ — аргона и гелия. Аргонъ былъ открытъ въ концѣ 1894 года лордомъ Рамсеемъ при исследованіяхъ плотностей аэровъ, добытаго изъ воздуха, и аэровъ, полученнаго изъ химическихъ соединений его. Изъ произведенныхъ опытовъ оказалось, что „атмосферный“ азотъ также химически то же азотъ, а это безомысленно и дало поводъ предположить, что атмосферный азотъ состоитъ изъ смеси двухъ простыхъ веществъ. Тогда лордъ Рамсей съ участіемъ проф. Рамзая началъ производить рядъ опытовъ съ целью удаленія атмосфернаго азота. Воздухъ, по по-

щем и из него всего кислорода, пропускался через прибор
 состоящий из ряда сообщающихся трубок, из которых
 одни заключали в себя воду для удаления паров
 водорода, употребленного для удаления кислорода, другие
 с безводной фосфорной кислотой для удаления воды
 и, наконец, третьи с раскаленным паянием, кото-
 рый поглощал азот. В конце опыта оказалось, что
 действительно, атмосферный азот заключал в се-
 бя некоторую примесь, которую и удалось запустить
 вышеуказанным методом. При исследовании по-
 ности этого нового тела получило число 20 от-
 сительно водорода, а количество содержания в воздухе
 посчитано в 0,82%. Спектральный анализ Крукса
 показал, что спектр аргона совершенно отличен
 от спектра азота. Но определенно еще некото-
 рых свойств этого газа возник вопрос, пред-
 ставляет ли аргон элемент, или это - соедине-
 ние элементов; поэтому, пришлось обратиться к из-
 учению его химической энергии, его способности соеди-
 няться с элементами. Все произведенные в этом на-
 правлении опыты указали на полную индиффе-
 рентность этого газа, который этим свойством
 превосходит даже азот: его не могли соединить
 ни с одним из известных до сих пор эле-
 ментов ни при каких условиях. Сравнительно
 недавно Бертрам получил как бы соединение - это

именно с бензолом (C_6H_6), который поощаля аргон при
тесном разряде, но подробное соединение дает и азот,
что дало повод считать аргон утроенным ато-
мом — N_3 , какъ это известно для кислорода. Это
же касается растворимости аргона въ воду, то
она для последнего значительно больше, чѣмъ для азота.
Именно, изъ опытовъ оказалось, что растворимость
аргона почти въ $2\frac{1}{2}$ раза больше растворимости азо-
та. Для опредѣленія состава частицы аргона лордъ
Рэлей и проф. Рамзай применили формулу Клаузи-
уса (изъ термостатик), результатомъ чего явилась об-
ноатомность аргона. Если считать одноатом-
ность эту доказанной, тогда надлежитъ прина-
дить 40 (по формулѣ Авогадра изъ плотности 20) за атом-
ный вѣсъ. Но мы знаемъ, что въ периодической
системѣ мѣсто съ атомнымъ вѣсомъ 40 занято
кальціемъ и помѣстивъ туда аргонъ нѣтъ возмо-
жности, да и по свойствамъ своимъ онъ не под-
ходитъ въ эту группу. Если же частица его состоитъ
изъ двухъ атомовъ, то вѣсъ атома будетъ 20, а это
доказательно, аргонъ занимаетъ мѣсто между Fe (19)
и Na (23); такимъ образомъ онъ попадаетъ въ 8^ю группу.
Группа эта наз. группой щелочныхъ, т.е. она содер-
житъ въ себѣ элементы очень сходные между собой
и въ то же время обладающіе такими же атом-
ные вѣса, вѣдствіе которыхъ, по закону периодично-

сти, они должны бытбы находиться въ разныхъ груп-
пахъ. Такъ, въ этой группѣ находятся элементы:
 $Fe = 56$; $Co = 58$; $Ni = 58$, которые поэмиссии ихъ атомныхъ
вѣсовъ слѣдовало разнѣсити въ слѣдующія группы, и при-
томъ они настолько сходны, что могутъ составить
собую группу. После самое относится къ другимъ э-
лементамъ: Rh , Ru , Rd , Pt , Os и Ir . Въ эту-то группу и пона-
даютъ аргонъ при атомномъ вѣсѣ 20. Чтобы показать,
что онъ можетъ и по свойствамъ подходить къ отведенно-
му мѣсту, мы рассмотримъ, какъ элементы до-
дѣся закончатся 2^{ой} рядъ. Мы знаемъ, что эквивалент-
ность элементовъ отъ 4^{ой} группы понижается, причемъ
7^{ой} элементъ Fl уже одноатомный, т.е. обладаетъ одной
единицей сродства. Слѣдовательно, восьмой членъ не
долженъ обладать ни одной единицей сродства,
а если бы онъ вступалъ въ соединеніе, то реагировалъ
бы какъ 8-атомный, что показываетъ присущій
этой группѣ типъ окисла RO_4 . Но пока лишь ин-
дифференцированность аргона можетъ служить подтвер-
жденіемъ этого предположенія. Такимъ образомъ ес-
ли частицу аргона считать состоящей изъ одного
атома, то вся періодическая система неверна. Если
же частица аргона будетъ заключать 2 атома,
то формула Клаузиуса должна оказаться непра-
вильною. Поэтому же Менделѣва о молекулярномъ
составѣ аргона судить еще нельзя, такъ какъ пока

неполучено его ни из ни одного. (Недавно, впрочем, Бертелло, пропуская тихий разряд для получения азота и употребляя электроды из магния, замечает, что не только азот, но и аргон получается этим магнием, но это соединение ни еще не исследовано.)

Ввиду того, что аргон был открыт в атмосфере азота, который прежде считался чистым, то и обратили внимание на газ, который выделяется при анализе минералов и который по удалении кислорода и водорода обыкновенно принимали за азот. Исследуя спектроскопом подобные газы замечают, что в спектре их обнаруживались линии, которые до сих пор не встречались и которые не соответствовали ни одному из известных элементов. Эта линия была обнаружена впервые в солнечном спектре и так как для нее не было найдено представителем на Земле, назвали элемент, дающий эту линию — гелием (гелиос — солнце — по гречески), а линию обозначили D_3 . Но теперь при исследовании некоторых минералов, напр. киевита, зрерита, уранита и других, оказывается, что спектры выделяемых при газом и тем же характерную желтую линию D_3 , показывая этим, что испускаемый газ заключает гелий. В некоторых минералах и в газах находят также аргон, но от-

17
дринуть его от последнего пока нет возможности,
так как свойства аргона еще не изучены, а по-
тому отщипывали минерал, который бы заключал
в состав гелий, хотя бы в сопровождении водорода и
кислорода, удаление которых затруднений не состав-
ляет. Таких минералов оказалось киевский и
из него проф. Раузан получил около 30 куб. см.
аргона. Операция отгонения его вполне сходна с го-
быванием аргона. Плотность гелия по газу Рау-
зана вычислена в 2,181. Что же касается молекуляр-
ного состава гелия, то при применении формулы
Клаузиуса оказалось, что частица гелия состоит из
кислота один атом и поэтому его атомный
вес выражается числом 4,4. Элемент с та-
ким атомным весом должен попадать в
1^{ую} ряд периодической системы, в котором нахо-
дятся лишь один элемент - водород.

По свойствам же гелий отчасти сходен с арго-
ном: он также индифферентно относится к
наибольшим химическим реактивам, но
только по растворимости в воде отличается от
аргона: в то время, как последний растворяет-
ся довольно значительно, гелий, наоборот, по ма-
лой растворимости превосходит даже водород.
В периодической системе его следует помес-
тить в 8^{ую} группу, хотя это несколько не-
металлы



дательны, такъ какъ свойства трудности его по-
лученія и сравнительно малой распространен-
ности въ природѣ, онъ почти совсѣмъ еще не из-
слѣдованъ, и химическую природу его вывести
нѣтъ будущаго.

Термохимія

Введение.

Намъ известно изъ многихъ фактовъ, что два
какихъ нибудь химическихъ тѣла не могутъ сое-
диниться безъ участія внешней силы, обуславлива-
ющей эту реакцію; и разъ соединившись, такое
тѣло, будучи предоставлено самому себѣ, сохра-
няетъ свой составъ и свойства, опять таки до вы-
сѣдательства внешней силы.

Чтобы составить себѣ представление о родѣ хими-
ческихъ явленій необходимо обособить ту силу, ко-
торая производитъ эти химическія явленія. Эту
силу, являющуюся причиной химическаго вѣдѣно-
дѣйствія, называютъ химическимъ сродствомъ.
Этими химическими сродствами обладаютъ все
индивидуумы, такъ какъ послѣдніе все между со-
бой реагируютъ, причемъ проявленіе этой силы
между взятыми элементами при одинаковыхъ
условіяхъ (напр., при до) посредственности продук-
товъ реакцій) всегда бываетъ одинаково, что и

дано поводъ считать эту силу постоянною. Если же мы составимъ соединиться какой нибудь элементъ съ несколькими другими, то увидимъ, что въ данномъ случаѣ проявленіе химическаго сродства не будетъ одинаково: при соединеніи съ однимъ элементомъ проявленіе это будетъ больше, чѣмъ съ другимъ. Напримеръ, поводъ можетъ вытѣснить ртуть изъ ея соли, и сама, въ свою очередь, вытѣсняется цинкомъ. Это явленіе объясняется лишь неодинаковостью силы сродства между взятыми элементами. При нагреваніи медной руды съ углемъ получается металлическая медь — это основывается ^(при данномъ давленіи) на томъ, что уголь имѣетъ большее сродство къ кислороду, чѣмъ медь, которую уголь и вытѣсняетъ; точно также при кипяченіи сала съ рдкимъ натромъ, получается мыло и щелочь, благодаря лишь тому, что рдкій натръ, какъ болѣе сильное основаніе, чѣмъ щелочь, выдѣляетъ этотъ послѣдній изъ его соединеній, каковыми являются природные жиры и жирныя масла (это есть щелочныя эфиры жирныхъ кислотъ: стеариновой, пальмитиной, олеиновой и другихъ). Наконецъ, вдыханіе нашимъ организмомъ кислорода и выдыханіе углекислоты и воды — все это указываетъ намъ на неодинаковость обладанія химическимъ сродствомъ. Такой

Образом всегда причиной реакций является неодинако-
вость средства. Из сказанного не трудно понять,
как важно было бы иметь точное измере-
ние средства. Если бы могли сравнить и точно изме-
рить эти средства различных элементов и вы-
разить их милли, то не только целые массы
фрактов наши бы себе выражение на математиче-
ской почве, но мы получили бы возможность пред-
сказывать новые реакции. Предсказание реакций, в
смысле их хода, — вот результат, который сле-
дует ожидать с развитием тех приемов, кото-
рые давали бы возможность судить о химической
средствах. Подобных попытки делались с давних
времен. Так, еще в XVIII столетии Берцелиус по-
пытался составить „таблицу средства“, в которых
располагались по одну сторону основания, по дру-
гую — кислоты, но таким образом, что вверху
стояли наиболее сильные химические индивиду-
умы. Но эта попытка оказалась неудачной,
так как явилось много неудобствых про-
тиворечий, в силу чего в конце концов при-
шлось отказаться от этих таблиц. Как
оказывается эти последние правильно выража-
ют степени средства лишь к одному како-
му-нибудь элементу; если же взять другое ве-
щество, то все приходится изменить, вследствие

чего пришлось бы составить громадное число подобных таблиц; притом оказывается, что последние вторичны для реакций мокрых путей*, но не применимы для реакций, происходящих сухим путем. Главное же неудобство этих таблиц состоит в том, что они нередко приводят к ложному заключению. Для примера предположим, что мы имеем систему 4^х элементов К, Н, Сл, Вг, но при таких условиях, что они могут реагировать между собой. В таблице средства указано, что К энергичнее Н, а Сл энергичнее Вг, а поэтому по правилу Бергмана эти элементы должны образовать соединения КСл и НВг; на самом же деле оказывается, что в результате взаимодействия КВг и НСл. Таким образом попытка Бергмана найти закономерность относительных величин средств не привела к цели, и вопрос о способе измерения этой силы долгие время оставался открытым.

Только в 50^х годах минувшего столетия некоторые ученые обратили внимание на факт, почему-то раньше упускаемый из виду, именно, на тепловые явления, сопровождающие химические реакции. Исходя из точки зрения количества тепла, они заключили, что количество тепла,

* т.е. в водном растворе.

выглядывающее при образовании химического соединения, может служить мерой сродства по составным частям; на справедливость этого вопроса указывает уже то, что тем больше выделяется тепла при образовании какого-нибудь соединения, тем больше это соединение прочнее. Тогда еще было обращено внимание и на числа, выражающие количества тепла. Но эти числа не получили прямого применения в течение долгого времени, так как они еще представляли собой сырой, необработанный материал. Теоретическая разработка накопившихся фактов была сделана только в последнее время французским химиком Гертлоу. В своих статьях он привел эти факты в строгий порядок и установил принципы, которые освещают многие из ^{фактов} прежде считавшихся не объяснимыми, и указывают на существование закономерности во многих явлениях, где эту закономерность только подозревали. Из других ученых, занимавшихся этим же вопросом, упомянуть о датском ученом Томсен, которого по количеству очень важных и точных работ можно поставить выше Гертлоу, но по важности высказанных идей и методов поистинный соперник бесспорно первое место.

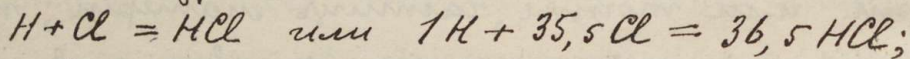
Благодаря преимущественно трудам этого двукратного ученого, данные относительно количества тепла, выделяющегося при химических реакциях, настолько увеличились и приобрели такую важность, что из них составился особый отдел химии — термохимия или учение о зависимости между химическими реакциями и сопровождающими их тепловыми явлениями. В настоящее время уже установлено несколько важнейших положений, выражающих эту зависимость; но прежде чем перейти к изложению основной теории термохимии, необходимо упомянуть о современном взгляде на сущность теплоты, ^{затем} о тех единицах, которые приняты для измерения ее, и наконец о методах самого измерения. —

Об измерении количества теплоты, выделяющейся при химических реакциях.

Теплота, согласно с механической теорией тепла, есть нечто иное, как особый вид движения материи или точнее, частиц материи; поэтому нагревать тело — значит увеличивать движение его частиц, охлаждать его — значит уменьшать это движение. Но так как при всяком движении затрачивается некоторая работа, то, следовательно работа движущихся молекул

и выражается количеством тепла. Итак, тепло, какъ результатъ работы, можетъ служить измерительнымъ средствомъ ея, а следовательно и той энергии, которая производитъ такую работу.

За единицу тепла принята калорія, т.е. такое количество тепла, которое помещается 1 гр. воды при нагревании отъ 0° до 1° . Но количество калорій, который встрогаются въ термометрии, несколько различается отъ количества наблюденныхъ при этомъ фактически калорій: это то въ томъ, что если вычислить калоріи относительно одинаковыхъ количествъ веществъ, то числа калорій для этихъ элементовъ будутъ не сравнимы, что можетъ привести къ ошибочнымъ заключеніямъ. Такъ, если бы мы опредѣлили термическія соотношенія для H и Cl , вывѣли ихъ въ одинаковыхъ количествахъ, то найденныя термическія числа были бы не сравнимы, такъ какъ въ реакціи участвовали бы не равныя количества, а лишь количества, вытекающія изъ уравненія:

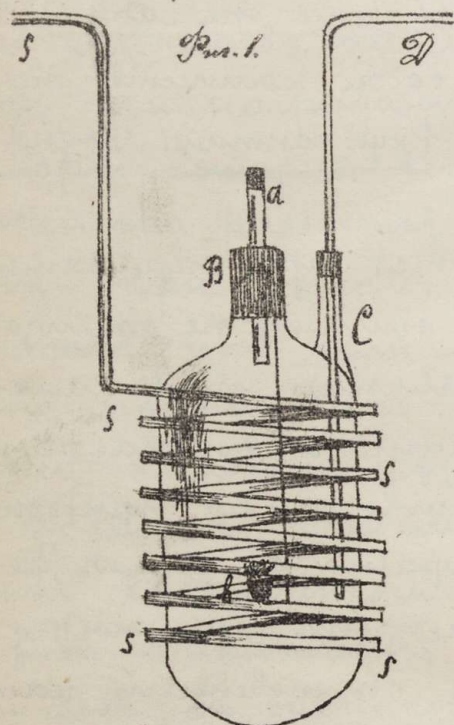


такимъ образомъ, числа калорій, отнесенныя къ одинаковому количеству веществъ, привели бы къ ложному заключенію; поэтому въ термометрии эти числа употребляютъ, относя ихъ къ атомнымъ

время. Но так как эти числа можно считать
вырванными лишь в тысячу, то и введем для сокра-
щения большую и малую калорию, причем посылка
равна одной тысячной части большой калории, ко-
торая обозначается через B; обозначение же малой —
3. Посылка же представляет собой количество те-
пла, потребное для нагревания 1 куб. сантим. воды
на 1°.

Приборы, которые употребляются при термометри-
ческих исследованиях, почти ничем не отлича-
ются от приборов, применяемых при кало-
риметрии, откуда они и получили свое название
калориметров. В термометрии такие приборы
несколько видоизменяются согласно с родом ре-
акции. Так, если реакция происходит при погреб-
ении воды, то употребляется обыкновенный кало-
риметр, который состоит из нескольких пла-
тиновых сосудов, вставляющихся друг в друга. Ес-
ли же определяют количество теплоты, выделя-
ющейся при сгорании вещества, то употребляется
калориметр, изображенный на фиг. 1; это есть
выпуклая тонкая колба A. Горло B закрывается
пробкой, сквозь которую проходит нисходящая,
со довольно широкой трубкой a; через эту по-
сылку бросают кусочки вещества, в камер-
у в, которая прикрывается пробкой и в ко-

торой происходит горение. Во второе горло с пропущена газо-проводящая трубка D. Продукты сгорания отводятся через трубку S, которая, начинаясь внизу колбы, окружает её винтообразно. Это делается для того, чтобы



теплота, уносимая продуктами сгорания, успевала бы передаться окружающей воде, в которой находится весь прибор. Зажигание производится электрическим током. Что же касается метода измерения выделяющегося тепла, то он состоит в определении количества

тепла, воспринятого калориметром и водой; но, несмотря на точность, создаваемую при этом работая, часть теплоты, всетаки передается воздуху; поэтому прежде вводить поправки на эту потерю, которые были лишь приблизительно верны; Поэтому, для улучшения этого предположения suggesting метод: сначала с реакцией производить предварительный опыт, наблюдая, насколько градусов повышается температура прибора: положившись, она повышает-

ся на 2° . Тогда вливают в калориметр воду, температура которой ниже комнатной на 1° ; поэтому первую половину опыта прибор будет отнимать тепло от атмосферы, а во второй отдавать; и если эти потери тепло-ты и не избегаются, то все таки будет дове-дена до minimum'a. Полученные числа калорій почти всегда показывают большую величину, и притом, в виду некоторого несовершенства метода, вѣрны лишь в тысячах; поэтому мы всегда будем употреблять большіе калоріи.

Основныя положенія термохиміи.

Всякая химическая реакція сопрово-ждается тепловыми явлениями, результатом ко-торыхъ можетъ быть двоякій — или выделение тепла, или поглощение его. Большинство химиче-скихъ соединений образуется съ выделениемъ тепла; реакціи образования такихъ соединений называются экзотермическими реакціями; гораздо мень-шее количество соединений образуется съ погло-щениемъ тепла — реакціи ихъ образования назы-ваются эндотермическими. Названія эти прила-гаются и къ происходящимъ при тѣхъ или другихъ реакціяхъ веществамъ. Относительно образования

экзотермических и эндотермических веществ
установлено следующее положение:

1) Только те реакции идут сами собою, при которых выделяется тепло; реакции же, при которых тепло поглощается, могут идти только при помощи посторонней энергии.

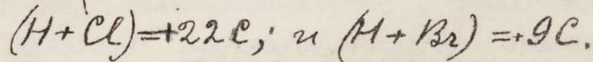
Относительно этого правила необходимо сделать оговорку. Во всяком смысле оно безусловно верно, обратное заключение может быть и не справедливо далеко не все экзотермические реакции идут сами собою, без участия посторонней силы; большинство этих реакций требует предварительной затраты энергии, в какой-нибудь форме: тепла, электричества, света или механической работы. Известно, например, что реакция между хлором и водородом, и аммиаком, выделяющая 4,2 кал, идет непосредственно, лишь только эти два газа придут в соприкосновение. Примерами же реакций, при которых требуется предварительная затрата энергии, могут служить реакции H с O , и H с Cl . Водород, соединяясь с кислородом, дает воду чтобы вызвать соединение этих газов, нужно пропустить электрическую искру или нагреть смесь до 400°. Можно также — водород, соединяясь с хлором, выделяет тепло, но для начала соединения нужно выставить смесь их на свет

ит. напротив её. Но в этом явлении нет ника
 го противоречия выведенному положению. Ст
 ить только вспомнить, что элементы в своб
 ном состоянии ~~существуют~~ ^{существуют} в виде молекул
 тория должны предварительно разрушиться для
 го, чтобы вступить в новые соединения, а это
 требует на то, что мы должны необходимо про
 вести затрату некоторого количества энергии
 возбуждения реакции. Необходимость этой затраты
 еще лучше поясняет следующую механически
 сравнение. Представьте, что на плоскости стоит
 очень длинный и узкий цилиндр. Если мы его с
 леза наклоним, то он упадет, и при этом е
 верит некоторую работу. Но, для того чтобы
 вернуть эту работу, мы должны сначала за
 тратить некоторое количество работы, для
 го, чтобы вывести цилиндр из положения рав
 весия. Затрата эта будет очень незначительна
 сравнительно с работой, получаемой от па
 дения, но все-таки без неё мы не можем по
 нять работы падения. Теперь стоит только
 обратить себя, что молекулы элементов нахо
 дятся в равновесии, подобном этому, и тогда не
 обходимость ^{предварительной} затраты энергии ~~будет~~ ^{будет} понят
 на, только только, что затрата эта также
 значительна в сравнении с количеством энергии

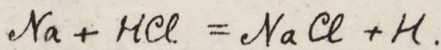
выделяется при реакции. Эту предварительную работу можно в некоторых случаях (напр.) измерить и выразить в калориях или в килограммах; напр., трубка, наполненная гремушкой, сама взрывается при нагревании до 400° ; зная теплотворность и количество кислорода и водорода, легко вычислить количество помещенного тела — оно равно приблизительно 55. В других случаях затраченную энергию определить можно только качественно. Таким образом мы выясним, что первое положение термодинамики не противоречит фактам, что экзотермические реакции хотя вообще и предполагают выделение посторонней энергии, но лишь только до возбуждения реакции. После этого она идет на содей и выделяет тогда гораздо больше энергии, чем на нее сначала затрачено, и здесь только как реакция эндотермическая предполагает каждое мгновение присутствия посторонней энергии и по прекращении притока ее она останавливается. Перейдем теперь ко II-му положению:

II. Если при образовании данного соединения выделялось некоторое количество тепла, то при разложении его скрывается такое же количество тепла.

Следствием из этого, не требующая особого пояснения, посылка является следующее правило: чем больше выдвинулось тепло при образовании данного соединения, тем оно прочнее. Совершенно наоборот, в этом правиле, которое нельзя назвать посылкой, а можно считать лишь практическим выводом, есть некоторая неопределенность относительно понятия о прочности и, — относительно прочности соединений мы можем судить лишь по сопротивлению разрушающим силам. Действительно, обыкновенным средством разрушения является нагревание, и мы знаем, что хлороводород гораздо устойчивее относительно нагревания, чем бромоводород, а это вполне соответствует их термическим числам:



Почти также, комбинируя реакции, мы можем проверить и самое 2^е положение простым опытом: например, при соединении натрия с хлором выдвигается $+97^\circ C$, при соединении водорода с хлором $+22^\circ C$; если теперь мы будем действовать металлическим натрием на тот же хлороводород, то произойдет такая реакция



При этой реакции образуется NaCl, что сопро-

возбуждается выделение 97С.; но в то же время здесь происходит и разрушение HCl, тогда экотермического, вследствие чего происходит понижение некоторого количества тепла; поэтому мы должны отметить, что тепловым результатом всей реакции будет выделение некоторого количества тепла, меньшего 97С. Прямой опыт дал в результате выделение 75С. Отсюда мы должны заключить, что на разрушение HCl пошло $97 - 75 = 22С.$, т.е. такое количество тепла, которое выделяется, и при образовании хлороводорода.

Второе положение дает возможность вычислить теплоту образования таких тел, непосредственное соединение которых невозможно. Для примера найдет термическое число для образования углеводородного соединения — CH_4 — метана или плотного газа; если мы будем считать этот акт, при чем продуктами сгорания будут углекислота — CO_2 и вода — H_2O , то оказывается, что 1 г. CH_4 выделяет +13С.; но это термическое число необходимо будет отнести к частичному весу, а для этого поступают так: число калорий, полученное для 1 гр. вещества, умножают на атомный вес его и получают число, отнесенное уже к частице; в данном случае

+13 С надо приложить на 16 (частичный вес CH_4), от куда мы получили +208 С. Рассматривая теперь количество тепла сгорания отдельно для C и H , мы получили, что 1 грамм углерода выделяет +8 С, а 1 грамм водорода выделяет +34 С. Но так как для образования частицы CH_4 вступает в реакцию 12 атомов углерода и 4 атома водорода, то следовательно атом углерода выделяет $12 \times 8 = +96 \text{ С}$, а 4 H выделяет $4 \times 34 = +136 \text{ С}$, а вместе $(\text{C} + \text{H}_4)$ должны выделить $96 + 136 = +232 \text{ С}$. Но так как было вычислено раньше, что только выделяется +208 С. Недостающее же число +24 С мы должны приписать помощию тепла при разрывании частицы CH_4 . Целый ряд таких фактов привел к заключению, что количество тепла, выделяющегося при соединении, будет постоянно, несмотря на то, происходит ли эта реакция непосредственно или будет проходить несколько стадий образования. Так, все равно, сгорит ли атом углерода прямо в CO_2 или сначала обратится в CO , а затем уже CO_2 — тепловой эффект будет один и тот же: опыт показывает, что $(\text{C} + \text{O}_2)$ выделяет +96 С; $(\text{C} + \text{O}) = +28$ и $(\text{CO} + \text{O}) = +68 \text{ С}$; сумма последних двух чисел даст первое число, что и подтверждает наше предположение.

Пенеры обратились к самому главному положению термодинамики, которое было предложено Гёртлем и названо им правильным наибольшим работой:

III. Всякая химическая реакция, совершающаяся без посредства посторонней энергии, стремится к образованию такой системы тела, которая при этом выделит ^{считает} наибольшее количество тепла.

Действительно, можно уже а priori сказать, что если образующаяся масса выделит выделит таким же телом, то в такой системе тела не содержится больше энергии и потому новых превращений и тем более ожидать; и наоборот, если при образовании некоторой системы тела выделено не все количество тепла, ^{какое} можно бы выделит при данных расположении элементов, то образовавшаяся масса сохранит некоторую энергию, и потому может легко произойти новое превращение, которое должно будет выделит остальное количество тепла. Сущность этого принципа легко представить себе из следующего схематического примера. Положим, мы имеем несколько тел, или, в. А, В, С, D; они находятся в таких условиях, что могут реагировать ме-

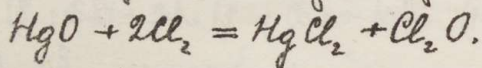
зреду собою. Предположимъ даице, что они могутъ соединиться между собою только попарно; тогда могутъ получиться одна изъ этихъ трехъ комбинацій: 1) $AB+CD$; 2) $AC+BD$; 3) $AD+BC$. По принципу наибольшей работы въ результатъ у насъ получится такая пара тѣлъ, которая при своемъ образованіи въ совокупности выдѣлила максимумъ тепла. Представимъ себѣ теперь какія нибудь тѣла, положительный или отрицательный, такъ какъ при реакціяхъ могутъ образоваться экз- и эндотермическіе соединения. Пусть теплоты образованія нашихъ тѣлъ будутъ

$AB = +100^\circ C$	$AC = +60^\circ C$	$AD = +10^\circ C$
$CD = \underline{-20^\circ C}$	$BD = \underline{+10^\circ C}$	$BC = \underline{+5^\circ C}$
$+80^\circ C$	$+70^\circ C$	$+15^\circ C$

Изъ этихъ чиселъ мы видимъ, что должна образоваться система $AB+CD$, какъ выдѣляющая максимумъ тепла, несмотря на то, что одно изъ образующихся тѣлъ CD есть тѣло эндотермическое образующееся въ поминутіи тепла. Такимъ образомъ мы здѣсь видимъ, что, согласно принципу наибольшей работы, на направление реакцій въ дѣло собственно не термическія тѣла касаясь образовавшагося соединенія, а все алгебраическая сумма.

Въ виду принята на 3^{ей} постановки задачи

тимъ реакцію образованія эндотермическаго газа — окиси хлора Cl_2O . Она, какъ известно, получается пропускаемъ хлора надъ сухой окисью ртути.



Подставимъ термические числа:

$$(\text{Hg} + \text{O}) = -32^\circ\text{C} ; (\text{Hg} + \text{Cl}_2) = 63^\circ\text{C} ; (\text{Cl}_2 + \text{O}) = -6^\circ\text{C}.$$

При реакціи происходитъ разложенье HgO , поэтому должно взять ея термическое число съ минусомъ; беремъ алгебраическую сумму термическихъ чиселъ въсвѣдующихъ въ реакціи соединеній:

$$-32^\circ\text{C} + 63^\circ\text{C} - 6^\circ\text{C} = +25^\circ\text{C}.$$

Следовательно — реакція вполне возможна, жонъ въ ней образуется эндотермическое тело Cl_2O . Заметьте надо будетъ упомянуть, что всѣ эндотермическія тѣла, по Бертло, являются взрывчатыми соединениями, потому что если подвергнуть ихъ нагреванію, то разложенье начнется сразу по всей массѣ, такъ какъ вся энергія, нудная для ихъ разложенья, находится въ нихъ самихъ въ скрытомъ (потенціальномъ) состояніи. Действительно, если мы будемъ нагревать какое нибудь экзотермическое тѣло, напр. HBr , то сначала разложится одна частица, причемъ получитъ всю накопившуюся теплоту, и нуднее будетъ снова притокъ тепла, тогда разложится

группу частиц. Иное дело, когда нагревают эндотермическое тело, напр. окись углерода C_2O — когда разложится одна частица, то она не только не защитит масса, но еще сама выделит некоторое количество его; выделявшаяся масса будет достаточна для разложения соседних частиц, и таким образом разложение совершается почти лавинообразно, отчего и происходит взрыв. Понятно, что чем больше эндотермическое тело поощает масса при своем образовании, и чем больше по абсолютной величине его термическое число, тем оно легче и сильнее взрывается. Но не всегда эндотермическое тело разлагается со взрывом; это бывает ~~тогда~~ тогда, когда данное тело разлагается не на атомы, т.е. на составные элементы, а переходит в тело другого состава: Так, бертолетова соль (KClO_3), тело эндотермическое, выделяет $-2,5\text{C}$, не взрывается, если его нагревать, но теряет некоторое количество кислорода и переходит уже в два экзотермических тела, KCl и KClO_4 ; как известно эта реакция применяется для получения кислорода.

Применение оснований

термохимия и ее значение хим. явлений

В общей химии мы познакомились со многими

ти химических ~~явлений~~ реакций и иными по-
настоящему, что знаем при каких условиях дан-
ная реакция идет в известном направлении,
но во многих случаях оставалось невыясненным,
почему именно реакция идет в данном на-
правлении, а не в каком нибудь ином. Таким об-
разом общая химия давала одно описание ре-
акций — она знакомила нас с фактами, не ве-
ща разъясняя их причины.

Термодинамика же, при помощи своих поло-
жений, главным образом принципа наибольшей
работы, позволяет нам более сознательно от-
носившись к химическим реакциям — она дает
возможность не только знать реакцию, но и по-
нимать ее. Уже и теперь, несмотря на не-
давнее существование термодинамики, как самостоя-
тельного отряда, удовлетворительно объясне-
ны, с ее помощью многие химические явления,
которые прежде считались неожиданными, а
теперь объяснены, то с очевидными натяже-
ками; точно также, многие факты хими-
ческого характера произвольности и стали за-
конными следствиями строго определенных
причин и явилась даже возможность во мно-
гих случаях предсказывать реакцию; факти-
ческие сравнения, на которых зиждется по-

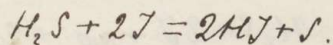
данных расщеплений, являются термические числа, т.е. числа, выражающие в калориях количество тепла, выделяющегося при образовании этих соединений. Числа эти могут быть положительными или отрицательными, соответственно экзотермическими и эндотермическими соединениями. Для примера рассмотрим реакцию между твёрдым хлоридом калия KCl и жидким хлоридом висмута $BiCl_3$, система соединений которых представлена таблицей среднего Бергмана, вследствие чего они и были отобраны. Здесь могут быть только две комбинации: 1) $KBi + HCl$ и 2) $KCl + HBi$. Возьмем термическое число:

$$(K + Bi) = +100\text{C}; (H + Cl) = +22\text{C}; (K + Cl) = +105\text{C}; (H + Bi) = +9\text{C};$$

Тогда первая система выделит $+122\text{C}$, а вторая $+114\text{C}$. Отсюда видно, что в результате пойдёт $KBi + HCl$, так как при этой реакции выделяется максимум теплоты, если даже мы приведем HBi и KCl в соприкосновение, то получим KBi и HCl , так как при этом выделится еще $+8\text{C}$. Таким образом мы получили здесь теоретический путь вывода, который подтверждается опытом. Из приведенного примера в достаточной мере становится ясным, который из предложенных для исследования химических веществ является наиболее интересным.

показаний. Нужно только добавить, что при вычислениях подобного рода берутся числа точные, советские знаки, а не округленные, которые мы употребляем для прикидок. Такая точность не имеет по значению, что иногда разница в 1С изменить направление реакции, а также важно и то обстоятельство, что по получаемым числам мы можем судить, хотя и приблизительно о степени энергии, с которой идет реакция, о степени ее быстроты и бурности. Результаты, выведенные из опыта, большей частью заключающиеся в себе влияние тех или иных условий, которые сопровождают опыт; как то: потеря тепла через лучеиспускание, растворение вещества в воде, переноса агрегации и т.п., и поэтому сами по себе эти числа не могут служить мерой для определения степени химического сродства между взятыми веществами, если не принять во внимание все потонники тепла, как химические, так и физические. Вопросом большой важности является также отношение реагирующего тела к воде, если реакция идет в водном растворе. Рассмотрим следующий пример: в курсе металлоидов дано один способ получения водорода — разбавляющим

в воду иод и через эту жидкость пропускают
сероводород:

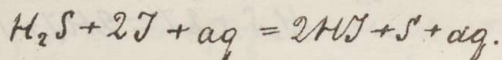


Если мы не обратим внимания на отношение
вещей этих только к воде, то эта реакция
с нашей точки зрения является совершенно неинтересной.
Сероводород H_2S , как известно, является довольно
прочным: он выдерживает довольно
высокую температуру без разложения, и если и
горит в воздухе, то лишь в силу громадного сжа-
тия кислорода к водороду. Водород же — очень
значительно менее прочное: стоит только опустить
в него свеча нагретую стеклянницу палочку, и он
разлагается, что доказывается выделением флюидов
и паров иода. Таким образом является не-
понятным, почему сероводород разлагается де-
то, тогда образование гораздо менее прочной
иодоводорода. Можно также, если подставить термометр
в смесь, то найдем, что эта реакция во
воду, согласно с положениями термодинамики
является абсурдом. Действительно:

$$(H_2S) = -4,5^\circ C, \text{ а } (HI) = -6^\circ C.$$

Тепловой эффект реакции $= -4,5^\circ C - 12^\circ C = -16,5^\circ C$ — т.е.
реакция будет эндотермическая и сама собою не
может идти. Но если мы примем во внимание влияние
воды, то реакция эта станет весьма понятной.

Во самомъ дѣлѣ, подставимъ температурныя числа въ ко-
е уравнение



(Здѣсь значеніе аq обозначаетъ, что въ реакціи принимаетъ участие масса воды, свыше 100 частей, до-
ствующихъ растворяющимъ образомъ), примемъ введен-
въ вѣѣсненіе и температуры растворенія водоводорода
и сероводорода.

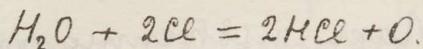
приблизительно на частицу онѣ
будутъ слѣдующія: $(\text{H}_2\text{S} + \text{aq}) = +4,2^\circ\text{C}$ и $(\text{HT} + \text{aq}) = +19^\circ\text{C}$.
Подставимъ вѣѣсно каждое число уравненія его тем-
пературное число, и вслѣдъ $(\text{H}_2 + \text{S})$ и $(\text{H}_2\text{S} + \text{aq})$ съ минусами
такъ какъ при реакціи H_2S разрушается и при э-
выделяется изъ раствора, — беремъ алгебраическую
сумму чиселъ, которая будетъ выразять со-
тепловой результатъ реакціи:

$$-45^\circ\text{C} + 38^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C} - 4,2^\circ\text{C} = +17,3^\circ\text{C};$$

Слѣдовательно, въ такомъ видѣ реакціи эта являет-
ся экзотермическою и потому вполнѣ возможною.
Такимъ образомъ мы видимъ, что эта реакція
идетъ исключительно вслѣдствіе сильнаго стремле-
нія водоводорода къ растворенію въ водѣ; отсюда
мы можемъ заключить и обратное, т.е. что въ от-
сутствіе воды этой реакціи быть не можетъ, а
должна идти еще обратная. Это и подтвер-
ждается на опытѣ. Если сероводородъ пропускаемъ
черезъ растворъ изданъ въ водѣ, а въ другой какой н

будет гидроксид, например, в спирте, хлороформе, сероуглероде и др., то йодоводорода не образуется; точно также, если действовать сероводородом на йод в сухом виде, то реакции не происходит, но если действовать йодоводородом на сухой сернистый газ, при нагревании, то образуется сероводород.

Есть еще одна подобная реакция, важная в техническом отношении; она интересна также и потому, что прежде, когда не было еще выяснено влияние растворяющей воды на ход реакции, она приводилась как возражение против термохимии. Это — реакция разложения воды действием хлора — на которой основано обжигание тканей бумажной массы:



Тепловой результат будет:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2 + \text{O} \\ -68\text{C} + 44\text{C} = -22\text{C}. \end{array}$$

Реакция оказывается эндотермической и не может идти при обыкновенных условиях, но реакция эта идет в массе воды, поэтому нужно принять во внимание теплоту растворения хлороводорода и хлора:

$$(\text{HCl} + \text{aq}) = +17\text{C}; (\text{Cl} + \text{aq}) = +3\text{C};$$

теперь, если подставить в уравнение:



то получим:

$$-68 + 44 + 34 + 6 = +16$$

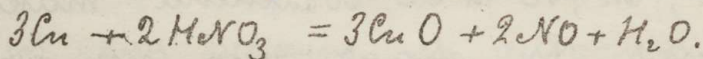
$$-68C - 6C + 44C + 34C = +4C.$$

Влажный образцов реакции эта вполне возможна, хотя и должна идти медленно, так как ее тепловой результат не очень велик. Отсюда понятна найденная практически необходимость присутствия большого количества воды при образовании хлорангидрида. Вода здесь не только служит для выделения из нее выделяемого хлороксида, но и для растворения образовавшегося хлороксида. Если бы воды было ровно столько, сколько нужно ее для реакции с хлором, т.е. соответственно уравнению: $H_2O + 2 Cl = 2HCl + O$, то реакция не могла бы идти.

Разсмотрев теперь интересный в практическом отношении вопрос о разлагающих действиях металлов на воду. Так, известно, что некоторые металлы разлагают воду при обыкновенной температуре, другие - при нагревании, а третьи и содейств. ей не разлагают. Это разложение воды металлами заключается собственно в том, что последние окисляются на счет кислорода воды. Отсюда вытекает заключение, что те металлы будут разлагать воду, у которых температура образования оксида больше температуры образования воды ($H_2O = 34,5C$). Так, нам уже известно, что термические числа окислов Na и K значительно превышают температуру образования H_2O ,

а поэтому эти металлы разлагают воду при обыкновенной температуре. Но эти металлы, окислы которых при образовании выделяют количество тепла, незначительное превращающее термическое тепло для воды, разлагают H_2O лишь при нагревании, и лишь незначительные разности температур количества, тогда больше требуется нагревать для этого разложения. К таким металлам относятся Zn , Sn , Fe и Cd . Объяснение такого разложения заключается в том, что при действии выходя температуры в реакции принимается участие и посторонняя энергия в виде постоянного притока теплоты извне, да и кроме того вода будет находиться в паровом состоянии, в котором теплота образования ее будет уже $+240$. Иногда эти металлы разлагают воду и при обыкновенной температуре, но тогда необходимо присутствие кислот: причина этого явления заключается в том, что реакция вследствие окислительных металлов и кислотами сопровождается всегда значительным выделением тепла; благодаря этому увеличивается общий тепловой эффект, а при таких условиях разложение будет возможно. Некоторые металлы (Zn и Fe) разлагают воду, будучи в неокисленном состоянии. Третий род окислов ме

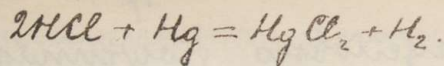
такихъ характеризующихъ термическимъ теломъ, значительно меньшимъ передъ термическимъ теломъ H_2O ; поэтому такие металлы (Ca, Mg, Ag) вовсе не разлагаются водой ни при нагревании, ни при участии кислоты. Если же въ последнемъ случаѣ и происходитъ окисление металловъ, то это происходитъ на счетъ кислорода кислоты, на что указываетъ выделяющіеся продукты разпаденія кислоты: ✓



Почти все химическія явленія, какъ то, которые мы изучаемъ, такъ и то, которые намъ предстоитъ еще изучать, становятся легко объяснимыми и понятными по приложенію къ нимъ принциповъ термодинамики. Мы говоримъ „почти“, такъ какъ есть одинъ особый реакціи, недостаточно исследованной, въ которой приходится познать въдаться съ исключеніемъ, хотя это исключеніе — только кажущееся; иже и теперь можно объяснить себя отчасти, а при дальнейшемъ развѣтленіи термодинамики они несомненно исчезнутъ. Этотъ особый видъ занимаетъ собою все то реакціи, у которыхъ продуктами являются только легко разлагающіеся и диссоциирующіе; все же остальные реакціи, продукты которыхъ — только

протония, безцельно подчиняются принципам термодинамики. — Из прошлого курса мы знаем, что диссоциация есть частное разложение, претерпеваемое многими телами, — такое, что каждой температуре соответствует определенное количество разложившегося вещества, при чем температура, при которой начинается диссоциация, зависит главным образом от температуры полного разложения и разная для различных веществ, например, сероводород начинает диссоциировать при 1000° , а HgCl_2 при 350° . Это такое представляет из себя диссоциация с термодинамической точки зрения и от чего зависит ее начальная температура — мы пока этого не знаем, но во всяком случае мы уже и теперь скажем, что начальная температура диссоциации химических соединений не зависит от количества тела, подвергающегося такому образованию. Благодаря такой неопределенности, можно иногда впасть в ошибку при определении направления реакции, что видно из следующего примера:

Теплота образования хлористой ртути HgCl_2 равна $+63^{\circ}\text{C}$, а теплота образования эквивалентного количества HCl , т.е. 2HCl , равна $+44^{\circ}\text{C}$. Отсюда, на основании принципа наибольшей работы мы заключаем, что такая реакция:



Вполне возможна, такъ какъ при ней выдѣляется +19С. Бертло производилъ эту реакцію въ запаянныхъ тѣлахъ при нагреваніи около 300°. При этомъ оказалось, что реакція эта не идетъ до конца. Какъ только обратится некоторое количество $HgCl_2$ и H_2 , такъ она прекращается, такъ что въ результатѣ получаются сразу четыре тѣла: $HgCl_2$, H_2 , HCl и Hg . Мало того — прямой опытъ показываетъ, что возможна и обратная реакція: при пропускании водорода надъ нагрѣтою $HgCl_2$ получается HCl и Hg . Такимъ образомъ эта реакція не подчиняется принципу наибольшаго работы и газеи противорѣчитъ ему. Но это исключеніе можно себѣ уяснить, принявъ во вниманіе участіе диссоціаціи. Какъ мы уже упомянули, хлорная рѣчь начинаетъ диссоциировать при 350°, а реакція между Hg и HCl идетъ около этой температурѣ. Следовательно, реакція эта не пойдетъ до конца, потому что, по закону диссоціаціи каждой определенной температурѣ соответствуетъ определенное количество разложившагося вещества; значитъ, хотя при реакціи и будетъ постоянно получаться $HgCl_2$, но она тотчасъ же и будетъ разлагаться на Hg и HCl , за исключеніемъ того количества ея, которое соответствуетъ

данной температуры. Освобождаясь от азота, тотчас же соединяясь с водородом, так как хлороводород еще прочен при этой температуре. Это же касается до обратной реакции, то она только кажущаяся. При нагревании $HgCl_2$ разлагается на Hg и Cl не от действия водорода, а просто в силу диссоциации, а хлороводород образуется при этом оттого, что протекающей водород впитывает свободный хлор при условии, удобном для их соединения. Такое равновесие $HgCl_2$ при этой же температуре происходит и без всякого участия водорода действием одного только нагревания.

О свойствах металлов.

Все элементы мы разделили на два обширных класса: металлы и металлоиды, которые различаются нами по свойствам своих кислородных соединений. В характеристике этих двух классов мы говорили, что окислы одного и того же ряда в большинстве случаев не соединяются между собой; напротив, окислы различных рядов соединяются, образуя постоянные соединения - соли. Металлическими окислами называются члены того из этих классов окислы которого, соединяясь с водой, дают гидраты, обладающие основными свойствами; ко-

та нельзя ровно разграничить металлы и металлоиды, но по общему характеру они представляют явную противуположность, как это и выражается в периодической системе элементов. В физическом отношении характер металлов определяется тепло- и электро-проводностью, а также и иной нарушенным видом: все они (исключая ртуть) твердые, ковкие, пластичные, непрозрачные и обладают особой „металлической“ блеском, составляющим иной характерную особенность. Каждый металл имеет свое, вполне определяющую и постоянную температуру плавления; причем она обратно пропорциональна. Можно самое можно сказать и относительно величины удельного веса, причем надо заметить, что по этой величине в природе встречаются все металлы на двух категориях: легкие и тяжелые, и явление это удерживается и до сих пор, причем металлы с удельным весом до 6 считаются легкими, остальные же называются тяжелыми; последние называются иногда рудными, потому что в природе находятся в самородном состоянии или в соединении, которые называются рудами (в составе этих последних металлы входят в виде кислородных или соединенных соединений). По

добно тому как аналогичные металлы образуют между собой мало характерное соединение, так и в металлах при сплавлении получаются неопределяемые химические соединения, называемые сплавами. Относительно последнего можно сказать следующее: свойства плав представляют среднее из свойств металлов, составляющих сплав; составные части вообще проявляют только весьма слабое взаимное сродство и сочетаются почти во всех пропорциях. Мнения о природе сплавов в настоящее время различны: большинство придерживается того взгляда, что эти соединения не суть химические, так как они не подчиняются вещным законам химических соединений. Сплавы металлов со фтутой называются амальгами или сортутками. Переход теперь к определению свойств металлов, скажем несколько слов о порядке расположения; в металлы мы расположим согласно уменьшению электро натив, начиная с калия, натрия и кончая золотом и платиной. Теперь же, переход к описанию самих металлов, будем следовать такому порядку. Сначала рассмотрим группу также называется щелочных металлов, между элементов

такой которой видна большая аналогия, да-
же по той же причине выделены груп-
пу щелочно-земельных металлов и т.д.

Щелочная группа.

К металлам щелочной группы принадлежат:
калий ($K=39$), натрий ($Na=23$), литий ($Li=7$), рубидий
($Rb=85$) цезий ($Cs=133$). Относительно общей характери-
стики этой группы можно сказать, что все
даже в нее элементы отличаются необычно-
временно слабо выраженными основными свойства-
ми. Все они представляют между собой бо-
льшую сходство в физических и химических
свойствах: они легко окисляются на воздухе и
энергично разлагают воду уже при обыкно-
венной температуре. Соли этих металлов
легко растворимы в воде, хотя все таки
для каждого щелочного металла есть одна
или две соли, трудно растворимые; так,
для калия, рубидия и цезия трудно раствори-
мыми солями являются хлороплатинаты,
для лития - фосфорнокислые и фторборнокислые соли.
У всех элементов этой группы с повыше-
нием атомного веса возрастает химическая
энергия, так что литий вытесняется натри-
ем, натрий - калием, но самым энергичным
из них является цезий; литиесть и таб-

кость этих элементов, наоборот, печётся, и в то время, как рудин переходит ниже краснаго камня, титъ при этой температурѣ съ трудомъ только уплотняется.

Калій

К.

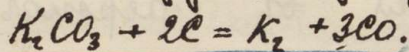
39.

Калій очень распространенъ въ природѣ по всей земной поверхности и встречается въ различныхъ минералахъ, при выветриваніи которыхъ попадаетъ въ видѣ растворимыхъ соединений въ землю, переходя изъ послѣдней путемъ осмоса въ растенія. Соль калія необходима для питания нашихъ растений, а потому должны присутствовать въ землѣ. Растенія впитываютъ въ себя соль калія и эти соли переходятъ въ нихъ въ различные органическія соединения, которые послѣ сжиганія растеній и прокаливанія золы остаются главнымъ образомъ въ видѣ уменьшенныхъ соединений и несравненно менѣе въ видѣ KCl и K_2SO_4 . Въ техническихъ соединенияхъ калія требуются для изготовления пороха, для производства желтой и красной кровяныхъ солей и т.п. Прежде калій добывали исключительно изъ солей растеній, но съ некоторого времени были найдены болѣе дешевые источники солей калія въ Ста-
 -

горняки вблизи Магдебурга в Пруссии, почти что
 его стали добывать из этих залежей. Около
 Стассфурта добывается в большом количестве
 каменная соль - NaCl , заключающаяся в очень
 больших массах; первые слои, встретив-
 шиеся при раскопках, давали соль горючую, не-
 пригодную для пищи, и поэтому соль эта была
 названа отбросною. При дальнейших изыска-
 ниях оказалось, что отбросная соль предста-
 вляет наиболее ценный продукт, но при-
 том содержит значительного количества
 солей калия, почему впоследствии и стали
 употреблять эти верхние слои для получения ка-
 лийных соединений солей. Самый старинный и
 распространенный способ извлечения соединений
 калия состоит в переработке соли в по-
таш, но этот способ весьма неэконо-
 мичен, по той причине, что ведет к истоще-
 нию леса и истощению почвы путем выва-
 зки из столь необходимых калийных соединений.
 В Стассфурте калий находится в виде
 KCl (зильвин), продукта довольно чистого и по-
 тому весьма ценного, но большая же часть
 калия содержится в виде двойной соли KMgCl_3
 называемой карналитом.

Получение и свойства металличе- ского калия.

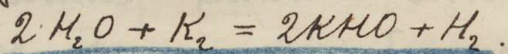
Обыкновенно металлический калий получается при накаливании углекислого калия с углем. Для этого в железной трубке накаливают толщину этих веществ до 1200° и выходящую парами калия собирают в особую приемную под нефтью. На практике же теперь для этих целей употребляют винный камень, так как он при накаливании (в железной реторте) разлагается на K_2CO_3 и C, а следовательно получается более тонкая смесь. Сущность упомянутого способа состоит в том, что сначала углекислый калий K_2CO_3 разлагается на K_2O и CO_2 ; CO_2 улетучивается, а окисляющий углерод, действуя на окись калия (K_2O), раскисляет его, давая CO и выходя металлический калий. Реакция идет по следующему уравнению:



Неудобство этого способа состоит в том, что металлический калий легко соединяется с выходящим CO, образуя обратно воспламеняющую массу.

Калий похож, как воск, в свежем разрезе представляет металлическую блестящую массу; раскисленный в стеклянной трубке, он имеет синюю

ный серебристый блеск; удельный вес его = 0,86; температура плавления около 62°; улетучивается при температурах около 700°; при слабом красномалыном жару переходит без изменения, образуя белые пары. Калий обладает сильным сродством к кислороду: он разлагает воду при обыкновенной температуре. весьма легко, при этом выделяется столько тепла, что освобожденный водород воспламеняется и пламя окрашивается в фиолетовый цвет от присутствия частиц калия. Реакция идет так:

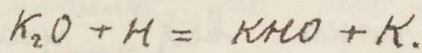


При этом замечается быстрое передвижение и вращение куска калия. Концы опыта сопровождаются взрывом, с разбрасыванием раскаленных кусочков калия, происходящих от того, что во время реакции расплавленный калий обратили в сферу, который в конце разложения соприкасается с водой. При подобном же опыте с нагретым горением не происходит.

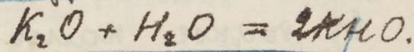
Соединения калия с кислородом.

Известно несколько соединений калия с кислородом; между ними самым характерным является окись калия K_2O , образующаяся

действием сухого кислорода воздуха на металл калий при обыкновенной температуре. При горении калия в воздухе образуется оксид калия K_2O и пероксид калия K_2O_2 . Кроме этих двух соединений известно еще соединение калия K_2O_3 , получаемое при действии влажного воздуха на большую поверхность металлического калия. — При нагревании окиси калия K_2O в атмосфере водорода выделяется металлический калий:



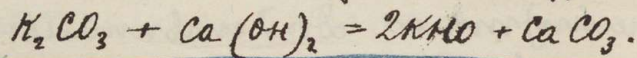
Этот опыт объясняется тем, что KNO менее прочное (более выделяет тепла при соединении) тело. Действительно, возможность этой реакции видна из термических данных этого уравнения. Окись калия есть твердое аморфное тело белого цвета; плавится при красномалом жару; жарко вскипает в воде, причем развивается много тепла и образуется гидрат окиси калия KNO :



Соединения калия K_2O_2 — желтого цвета, K_2O_3 — фиолетовая. Все упомянутые соединения калия с кислородом энергично соединяются с водой, образуя гидраты. Сами же калий соответствуют только окиси калия K_2O .

Гидратъ окиси калия или жидкое кали-КМО.

Это есть самое важное соединеніе калия. Для полученія его обыкновенно дѣйствуютъ на углекислую калиевую соль (поташъ K_2CO_3) гашеного известняка $Ca(OH)_2$. Поступаютъ при этомъ слѣдующимъ образомъ: берутъ слабый растворъ поташа, нагреваютъ его до кипѣнія въ чугунномъ или желѣзномъ котлѣ и, продолжая кипѣть, прибавляютъ мало по малу гашеную известь до тѣхъ поръ, пока вся углекислая кислота поташа выдѣлится въ видѣ $CaCO_3$ (углекислая соль, мѣлъ). Реакція идетъ по уравненію:



Въ осадокъ получается $CaCO_3$, а жидкое кали остается въ растворѣ. Но мѣръ приливанія $Ca(OH)_2$ дѣлаютъ пробѣ кислотой или же можно прямо вычислить нужное количество $Ca(OH)_2$ и брать его обыкновенно въ небольшомъ избыткѣ, чтобы быть увѣреннымъ въ полномъ переведеніи K_2CO_3 въ жидкое кали. После прибавленія надлежащаго количества $Ca(OH)_2$ растворъ даютъ отстояться, сливаютъ сверху жидкость и кипятятъ въ срединной посудѣ. Жидкую массу носятъ испареніемъ воды отливая въ палочки. Жидкое кали, изъ кото-

раго удаления вода, представляет собою посыл са-
стоивания блестящую кристаллическую массу, притя-
гивающую из воздуха влагу и углекислоту, пр-
чень растворяется и образует поташ K_2CO_3 .
При нагревании кно плавится и угнетивает-
ся. Въ водѣ растворимъ почти во всякъ про-
порцияхъ. Главную подмесь прожженного водкого ки-
лиа составляют кремне-, серно-, и углекислые соли.
Такъ какъ онъ не растворимъ въ спиртѣ, а
водное кали растворимо, то его очищаютъ раств-
ворениемъ въ спиртѣ, отстаиваниемъ раствора и
испарениемъ. ~ Водное кали есть вещество весьма вод-
кое, разрушающимъ образомъ действующее на
органическія тѣла. Оно разрушаетъ, какъ бы рас-
творяя, эфирную корку и клетчатку, посылу
фитинировать можно только жиркіе растворы
целюхи.

О соединенияхъ калия съ галогенами.

Съ галогенами калий даетъ рядъ соединений:
KCl, KBr, KI и KJ. Кроме того известны соеди-
нения калия съ группой СН или С₂, а именно KCN
и KSCN. Все названные соединения легко раствори-
мы въ водѣ, кристаллизуются въ одинаковыя
формы правильной системы (въ кубы).

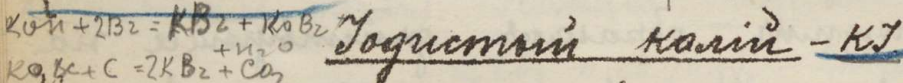
Хлористый калий. KCl.

Добывается изъ страсбургскихъ залежей, почти

в чистом виде, а также в виде двойной соли с калием (состава $KSe \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), или в смеси с $NaCl$ (поваренной солью), от которого отгорляет на основании увеличения растворимости KSe с повышением температуры воды, тогда как для $NaCl$ растворимость не изменяется.

Бромистый калий - KBr .

Получается насыщением рудного камня бромной водой при нагревании и при этом образуется бромоватокислый калий. По окончании реакции раствор выпаривают, сублимируют с углем и прокалывают.



Йодистый калий - KI .

Получается в чистом виде при сублимировании растворов йодистого водорода и рудного камня до насыщения. Приготовляют KI растиранием йода с железными опилками и обработкой этой смеси поташом — получается в осадок углекислая соль $FeCO_3$, а KI остается в растворе.

Используется, равно как и бромистый калий, в фотографии и медицине.

Фтористый калий - KF .

Получается насыщением фтористоводородной кислоты (HF) рудным камнем. $HF + KOH = FK + H_2O$

Синеродистый или цианистый калий - KCN , KCy .

Получается насыщением сильной кислотой HCN руд-

клин кам. Также употребляют для этой цели
 ферриг кровяную соль $4\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2$, которая при
 прокаливании разлагается на табуцид KCl и не-
 табуцид FeCl_2 . KCl свавотъ въ осадка; KCl легко
 окисляется въ циановокислый калий растворимъ въ
воду въ щелочной реакціи, но растворъ не проченъ
 и разлагается, образуя муравьино-калийную соль и вы-
свободн амміакъ. $4\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 = 4\text{KCl} + \text{FeCl}_2$ (при нагреваніи)

Сернокалиевая соль. - K_2SO_4 .

Готовится из KCl обработкой его H_2SO_4 , а так-
 же, какъ побочный продуктъ при многихъ реак-
 ціяхъ. Довольно трудно растворима въ воду, крис-
 таллизуется безъ кристаллизационной воды въ не-
 стираннымъ примесей. $2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

Кислая сернокалиевая соль. - KHSO_4 .

Получается легко при нагреваніи кристалловъ сред-
 ней соли съ свѣрной кислотой; кристаллизуетъ
 въ продолговатыхъ таблицахъ; весьма легко раст-
 ворима въ воду. $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4$

Азотнокалиевая соль (калийная селитра). - KNO_3 .

Селитра есть очень важное соединеніе калия; она
 съ давнихъ временъ готовилась, да и теперь го-
 товится, въ селитренницахъ. Этотъ способъ полу-
 ченія рассматривали раньше при описаніи спо-
 собовъ добыванія азотной кислоты, такъ что мы
 напомнимъ его только въ краткихъ словахъ.

Вещества, содержащие азот, сжигаются с известным и хворостом (для рыхлости массы), образуются физическими экспериментами представляют результат в течение продолжительного срока, от времени до времени перемешивая массу для равномерности мнения во всей массе; затем её выщелачивают водою и к раствору прибавляют поташа, ^(K₂CO₃) тогда перевести образовавшуюся злекарисевую соль в селитру. Метод же со времени разработки Стассфуртских залежей, обыкновенно готовят KNO₃ из чилийской селитры NaNO₃, сжигая крепкий раствор с Кел. По закону Бертолетта получается NaCl и KNO₃; раствор выпаривают и при охлаждении селитра выделяется в кристаллах, беловатых, имеющих форму призм или игольчатых, всегда упакованных полосками, что ^(KNO₃) свидетельствует из отличительных признаков; легко растворяется в воде. При нагревании ^(KNO₃) сначала плавится, затем отделяет окиси азота, при дальнейшем нагревании распадается на окис калия, кислород и азот; свойствами селитры отдавать, кислород получают для составления пороха, так как при взрыве селитра передает свой кислород своему и углю. Калийная же селитра не может быть заменена натровой, по причине малоиспользуемости последней.

Законы Бертолле.

При реакциях между солями, идущих в водном растворе, наблюдаются интересные явления, которые повели к установлению так называемых законов Бертолле. В основании этих явлений лежат уже известное нам отношение солей к растворяющей их воде. Мы уже говорили, что при растворении солей в воде, происходит их диссоциация, т.е. некоторое их количество распадается на основание и кислоту. В виду этого естественно сказать, что если мы сольем раствор двух солей, то свободная кислота одной из оснований другой могут отчасти нейтрализовать друг друга, таким образом получаютась вновь соль, но не в таком количестве, какое было введено по уравнению, а за исключением той части солей, которая согласно закону диссоциации должна быть разложена при данных условиях, т.е. при данном количестве воды и температуре. Положим это примером. Положим, что мы имеем в растворе NaNO_3 и KCl . По закону диссоциации некоторая часть их, зависящая от количества растворяющей воды и температуры, распадается на основание и кислоту, так что в растворе будут сразу находиться Na .

КСЕ, HNO_3 , HNO , KNO , HCl . Заметьте NaOH и HCl , а
также KNO и HNO_3 , находясь в условиях удобных
для реакции, соединяются между собой. Поэтому
образуются еще две новые соли NaCl и KNO_3 , но ко-
личество их не превышает количества пре-
длага, сверх которого излишек этих солей е-
мбы и образовался, то должен разложиться
опять по закону диссоциации; следовательно
в результате вместо первоначальных двух
солей в растворе окажется четыре соли. Если
бы мы считали растворы не HNO_3 и HCl , а
 KNO_3 и NaCl , то произошло бы точно такое же яв-
ление и в результате мы получили бы точно
самые четыре соли. Отсюда мы заключаем,
что при таких взаимодействиях нет
какого-нибудь определенного направления: реак-
ция может идти совершенно одинаково в
двух противоположных направлениях. Из
ряда подобных опытов Гертсман вывел
такой закон:

I. Если считать две какие угодно соли, то
с совершенно произвольными кислотами и ос-
нованиями, в водных растворах, то между
ними происходит взаимодействие, кото-
рое, однако, не идет до конца, а имеет
следствием такое распределение кислот и

оснований этих солей, то в результате получаются одновременно четыре соли: два первоначальных и два вновь образовавшихся.

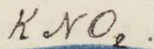
Такой переход имеет реакцию между солями, растворимыми в воде во время таких случаев, когда вновь образующиеся соли также еще относятся к воде, как и первоначальные, т.е. когда вновь образующиеся соли также растворимы в воде и диссоциируют в ней. В этих случаях новые соли, раз образовавшись, остаются в водном растворе, отчего и получается возможное установление некоторого равновесия между первоначальными и вновь образовавшимися. Но если хотя одна из вновь образующихся солей будет удалиться из среды, в которой идет реакция, т.е. будет или улетучиваться или осаживаться, ввиду своей нерастворимости, то равновесие становится невозможным и распределение кислот и оснований не останавливается на каком-нибудь определенном пункте, а идет все дальше. Формулируя все только что сказанное на-

м., мы получили следующую второй закон Бертолета, ограничивающий действие первого закона Бертолета, выведенного нами раньше: Есть при взаимодействии двух солей, происходящих всегда при смешении их водных растворов, хотя одна из образующихся солей так или иначе выделяется из раствора, то реакция идет до конца в сторону образования этой соли.

Чтобы перевести NaNO_3 в KNO_3 на нас действуют КСл в водном растворе. При этом должны образоваться четыре соли: NaNO_3 , КСл, KNO_3 , NaCl , потому что все они растворимы в воде, хотя и в различной степени. Так, NaCl почти одинаково растворяется как в горячей, так и в холодной воде, а KNO_3 в холодной значительно менее, чем в горячей. КСл и NaNO_3 также более растворимы в горячей воде, чем в холодной, но гораздо менее, чем KNO_3 . Пользуясь неодинаковою растворимостью этих солей можно по закону Бертолета добыть KNO_3 обильным разложением NaNO_3 и КСл. Для этого смешивают горячие насыщенные растворы NaNO_3 и КСл и выпаривают,

тогда выделяется NaCl , как наименее растворимая в горячей воде соль, и реакция идет в сторону образования KCl и KNO_3 . Когда почти весь образовавшийся NaCl выделился и следовательно взаимодвижение приостановится, то в слугу за ней начнет выделяться KNO_3 , что можно заметить по форме выделяющихся кристаллов. Тогда слугу еще сливают раствор в другой чаше и сильно охлаждают. KNO_3 , как мало растворимая в холодной воде, почти нацело выкристализуется. Полученные кристаллы KNO_3 , которые содержат еще в себе некоторую примесь NaCl , но их легко очистить повторной кристаллизацией.

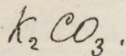
Азотистокалиевая соль.



Получается сплавлением селитры со свинцом. Сплавленная селитра при дальнейшем повышении температуры выделяет кислород, который и соединяется со свинцом, так что, ведя реакцию осторожно можно всю селитру (KNO_3) перевести в KNO_2 . Она представляет собой, кристаллическую, легкоплавкую массу, растворяющуюся на вод- KW
Pb
KW

духа. Употребляется для приготовления красок.

Углекалиевая соль (поташ).

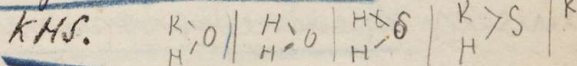


Получается из солей наземных растений, особенно из крапивы. Для добывания поташа соду выщелачивают водой. Насыщенный таким образом раствор выпаривают и прокаливают, после чего получается белая масса, которая и называется в продаже поташем, но такой поташ содержит только около 60% K_2CO_3 . Примеси составляют преимущественно кремнистые соединения калия, затвердевшие K_2SO_4 и KCl . Чтобы получить более чистый поташ его еще раз растворяют в небольшом количестве воды, при этом примеси ^{трудно} растворимой частью остаются в осадок. Затем раствор сливают, выпаривают и получают поташ. Более чистую углекалиевую соль получают прокаливанием без доступа воздуха выжмаю кашицу; сплавленную массу выщелачивают водой и углекалиевую соль выкристаллизовывают

из раствора. Затем, чистый поташ можно получить прокаливанием кислой соли (KHCO_3), которая получается пропусканием через кислый раствор поташа углекислого ангидрида CO_2 . При прокаливании кислой соли получается H_2O , CO_2 и K_2CO_3 . Углекислую соль можно еще приготовить из хлористого калия (KCl) по способу Леблана подобно углекислотной соли (Na_2CO_3). K_2CO_3 есть белая масса со щелочным вкусом; весьма легко растворима в воде и распадается на воздухе; сильно поглощает углекислоту и обращается в кислую соль, так что получается обратная реакция получения его. Плавится при красномалиновом жаре и улетучивается, не разлагаясь. Из кислого раствора кристаллизуется в виде призм с 2 частями воды. Употребляется главным образом в стекольном производстве.

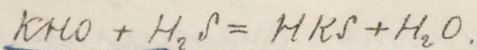
Соединения калия с серой.

Сероводородистый калий.



или сульфогидрат калия получается пропусканием сероводорода H_2S в раствор горячего

калий (кно):

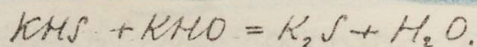


Выпаривая раствор получим сероводородистый калий KHS в кристаллах в виде белой массы.

Сортный калий.



Получается в виде темнокрасной растворимой массы, если к раствору сероводородистого калия еще прибавить чужаго калия:



Кроме сортного калия известны еще следующие соединения калия с серой: K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , получаемые сплавлением K_2S с серой и несущих названий (общее для всех этих соединений) в зависимости строения их внешнего вида с перечню — сортной перечни. Они растворяются на воздухе, при этом издают запах сероводорода. — Сами калий окрашивают безцветные пламя в фиолетовый цвет. Из нерастворимых солей надо отметить: хлороплатинат калия и кремнефтористоводородный калий.

Рубидий и Цезий.

Rb=85.

Cs=133.

Рубидий и цезий были открыты Кирхгофом и Бунзенем помощью спектральной ана-
лиза. Эти металлы обыкновенно сопровож-
дают встречающиеся соли калия, такъ какъ
въ высшей степени сходны съ нимъ, но от-
личаются еще большей энергией. Хотя они
встречаются въ малыхъ количествахъ,
однако въ природе находится несколько
минераловъ, содержащихъ сравнительно
большия количества ихъ; такъ, въ мине-
рале лепидолитъ рубидий находится въ
количествѣ 1/2%, а въ весьма редкомъ мине-
рале пошукель окиси цезия находится
около 30%. Спектръ рубидия отличается
отъ спектра калия отсутствиемъ сплош-
ного спектра, причемъ рубидий харак-
теризуется двумя красными и двумя
фиолетовыми линиями, а спектръ цезия —
двумя голубыми. — Соли этихъ металловъ
отличаются отъ солей калия меньшей рас-
творимостью. Этими свойствами солей
пользуются для отдѣленія ихъ отъ солей
калия. Берутъ растворъ KCl и прилива-

ютъ некоторое количество хлорной ма-
 тины; тогда въ осадокъ будутъ наосади-
 ться двойные соли, хлороплатинаты калия,
 рудиза и цезия, при чемъ соли калия отно-
 сительно солей Kb и Cs отягдять не много. По-
 лученный фильтрацией осадокъ промыва-
 ютъ горячей водою, при чемъ количество пос-
 лѣдней берется такое, чтобы не растворить
 всего осадка. Тогда въ растворъ перейдетъ
 хлороплатинатъ калия, въ осадокъ же на-
 осадятся соли рудиза и цезия. Повторяя
 несколько разъ такую промывку, можно
 совершенно отделить эти соли отъ со-
 лей K и далее раздѣлить ихъ, такъ какъ
 хлороплатинатъ Cs легче растворимъ
 такой же соли Kb , при чемъ спектроско-
 помъ опредѣляютъ относительныя ко-
 личество солей, чтобы во-время прекра-
 тить операцію. Металлическій Kb полу-
 ченъ въ чистомъ видѣ разложениемъ на-
льватическимъ токомъ расплавленнаго
 $KbCl$; это есть серебристаго цвѣта металлъ
 съ уд. вѣсомъ $\approx 1\frac{1}{2}$. Цезій получается довольно
 трудно, въ видѣ воспламеняющагося на воз-
 духъ металла, съ уд. вѣсомъ $= 2,36$. —

Натрий

Na = 23.

Натрий в природе весьма распространен и встречается преимущественно в виде поваренной соли NaCl. Металлический натрий получается, подобно калию, прокалыванием твеной соли соды (Na_2CO_3) с углем в железных ретортах собирается в приемник под нефтью (вещество, кислорода не содержащее) для предохранения его от окисления. Получение металлического натрия не представляет таких затруднений, каких встречаются при приготовлении калия, так как во первых, температура восстановления Na_2CO_3 ниже сравнительно с температурой восстановления K_2CO_3 , а во вторых металлический Натрий соединяется с окисью углерода (CO) и, следовательно, не представляет особенных опасностей взрыва. Чистый металлический натрий представляет блестящий серебристо-белый металл, мягкий как воск, очень похожий на калий; при обыкновенной температуре во влажном воздухе он быстро покрывается слоем

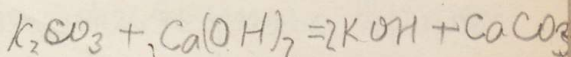
водной окиси NaHO и потому тугоплавен; по
вышнему виду и свойствам весьма погоден
калию. Удельной вес его $= 0,98$. Плавится весьма
легко при температурѣ кипения воды, а при
температурѣ, близкой краснокалильному фе-
ру, затвердеваетъ, образуя безводные пары.
Воду натрий разлагаетъ при обыкновенной
температурѣ, но энергія разложения меньше,
чѣмъ у калия, такъ что натрий при этомъ
не загорается, а весьма быстро движется
по водѣ въ видѣ шарика. Если же его
остановить и удерживать на одномъ мѣ-
стѣ, то происходитъ воспламенение.

Соединенія натрия съ кислородомъ.

Съ кислородомъ натрий даетъ три степе-
ни соединенія: недокисъ Na_2O - сѣрое воспла-
меняющееся вещество, перекисъ Na_2O_2 - желто-
ватое железное вещество, полугающее ана-
логично съ соответственными соедине-
ніемъ калия. Окисъ Na_2O - бѣлое тѣло, кото-
рому соответствуютъ образцовыя натри-
евыя соли. Въ струѣ водорода Na_2O даетъ
металлическій натрий. Всѣ три окиса
съ водою даютъ роднй натръ, но то-
лько Na_2O при этомъ прямо превра-

щается в шкрат, другие же окислы выдв-
ливать водород или кислород. } $\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} &= 2\text{NaOH} \\ \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} &= 2\text{NaOH} \end{aligned}$
Щелочной натрий. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{O}$

NaHO.



Получается совершенно подобно щелочному на-
м (кно): беруть разбавленный, обыкновенно
не больше как 10%-ный раствор соды и
кипятить с шкратом окиси кальция, при-
чем CaCO_3 получается в осадок, а щелочной
натрий (NaHO) в раствор, который слива-
ют, отцедят выпариванием, освобождая-
ют от воды и отцедят в пакости
или куски. Щелочной натрий применяется
на воздуха влагу и углекислоту (CO_2),
расплавляясь в щелочную соль (Na_2CO_3), но
потом высыхает, так как Na_2CO_3 не
шкратна. Щелочной натрий на практике по-
лучается, как побочный продукт, при при-
готовлении соды по способу Левиана. Щел-
очной натрий после испарения раствора и спа-
вления представляет белую массу волю-
мистую кристаллическую структуру, довольно
сходную с щелочным камнем, на воздухе сыреет
и с сильным нагреванием растворяется в
воде.

Хлористый натрий (поваренная соль).

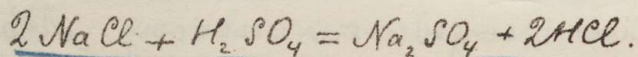
NaCl.

Из солей натрия, как мы уже заметили самой распространенной является каменная или поваренная соль (NaCl). Она находится в природе в виде залежей каменной соли во многих местностях, как то: в Стассурт, в Великом. и др. Крайнюю поваренную соль добывают испарением соленых вод морей и некоторых озер. Хлористый натрий кристаллизуется в кубы. Удельный вес кристаллов = 2,13.

Сернонатровая или глауберова соль.

Na₂SO₄.

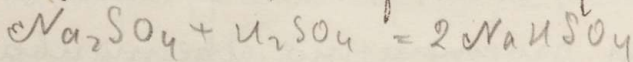
Находится в природе в виде каменной сернонатровой соли. Искусственно получают действием ^{мгущу} серной кислоты на калийную соль:



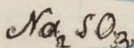
Глауберова соль употребляется в стекольном производстве, как материал, доставляющий стеклу натрий, но главным образом она употребляется для приготовления соды (Na₂CO₃). — Она довольно легко растворяется в воде, причем с измене-

нием температуры растворимость ее
 значительно изменяется: такъ, при по-
 вышеніи до 33° растворимость селитро-
 вой соли постепенно увеличивается. При да-
 льнѣйшемъ оже нагреваніи растворимость
 ее будетъ уменьшаться. Это явление объ-
 ясняютъ тѣмъ, что при 33° селитро-
 ровая соль, кристаллизующаяся съ 10 ч.
 воды, начинаетъ диссоциировать, при-
 чемъ съ повышеніемъ температуры она въ
 растворѣ теряетъ постепенно воду и вы-
 кристализовывается только съ одной час-
 тией воды. Такая соль уже значительно
 менее растворима въ водѣ. На воздухѣ
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выветривается, теряя 9 частей
 воды. — Селитровая соль принадлежитъ
 къ разряду солей, дающихъ пересыщенные
 растворы: если нагрѣть ее осторожно,
 предохранявъ отъ соприкосновенія съ воз-
 духомъ, до 33° и дать затѣмъ ей остыть,
 то кристаллизациіи не произойдетъ, не
 смотря на то, что температура будетъ
 ниже 33° . Но достаточно встряхнуть, что-
 бы кристаллизациіи произошла по всей
 массѣ; при этомъ выйдутъ столько

темна что сосуд растрескивается. - Если нагреть раствор Na_2SO_4 с серной кислотой, то получится кислая сернонатровая соль (NaHSO_4).

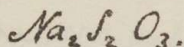


Сернисто-натровая соль.

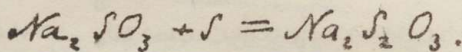


а также и ^{кислая} сернисто-натровая NaHSO_3 тоже кристаллизующаяся, только соответственным соли калий, которые уже и на воздухе не выветриваются.

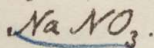
Серноватисто-натровая соль.



получается кипячением раствора сернисто-натровой соли с серой:



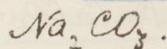
Азотнатровая соль.



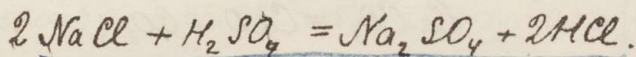
или нитратная соль находится в природе в больших залежах. Кристаллизуется в коротких ромбоэдрах, походящих на куб, почему и называется неправильно кубической солью; она легко растворима в воде и шроскопична, вследствие чего не употребляется прямо при приготовлении пороха, а перерабатывается в калийную соль.

KNO_3 для различных целей.

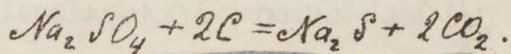
Угленатровая соль (сода).



Сода готовится из хлористого натрия ($NaCl$). Самый распространенный способ приготовления соды — это способ, открытый Лебланом. Для получения соды по этому способу сначала переводят $NaCl$ в сортонатровую соль, действуя на первый сортную кислоту, причем, как побочный продукт, получается довольно ценный материал — сильная кислота:

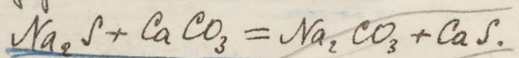


Получившуюся сортонатровую соль (Na_2SO_4) высигивают, сигивают ее углем и кальциевым известковой солью (сортной — $CaCO_3$) и подвергают сильному прокаливанию. При этом происходит следующая реакция: сначала сортонатровая соль с углем раскисляется, образуя сортный натрий и углекислый газ, что может быть выражено уравнением:

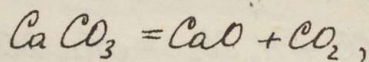


Полученный сортный натрий Na_2S вступает в двойное разложение с всей углем

известковой содой и даёт свернувшийся
кальций и соду:

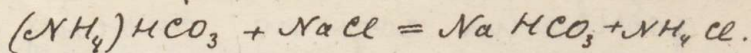


Если бы реакция шла только по написан-
ному уравнению, то CaS было бы трудно
отделить от соды, так как он то-
же растворим в воде, но на деле про-
цесс происходит гораздо сложнее. До-
ло в том, что при этом вследствие
сильного нагревания происходит раз-
ложение избытка углекислотной соды,
(CaCO₃) на углекислый газ и окись кальция:

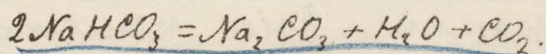


окись кальция тотчас же соединяется с
CaS и, впрямую, даёт двойную соль, так
называемый содовый остаток, в воде
нерастворимый. В последнее время на-
чинает приобретать особенное значение
спесовъ соды, иначе называемый аммиа-
ком, основанный главным образом на
законѣ Бертолле. Если в насыщенный
раствор NaCl ввести аммиак (NH₃) и из-
быток углекислого аммония (подъ давлением)
то сперва образуется кислая углеаммиа-
чная соль (NH₄)CO₂H, которая реагирует

с хлористым натрием по уравнению:



Эта реакция должна производиться на холоду, потому что $NaHCO_3$ растворима в холодной воде менее всего остальных солей и одна выделяется из раствора в почти чистом виде. Прокаливанием $NaHCO_3$ легко получить Na_2CO_3 :



Маточный раствор, содержащий NH_4Cl , обрабатывается известковым молоком и, вытесненный NH_3 , опять идет на насыщение новым количеством $NaCl$. Можно также утилизировать, выделяющийся при накаливании $NaHCO_3$, углекислый ангидрид (CO_2), и следовательно, некоторые необходимые для получения соды продукты не отбрасываются, а снова идут на производство соды, совершая таким образом круговорот.

Этот способ мало по малу вытесняет способ Леблана и имеет перед ним несколько важных преимуществ: он требует меньше затрат топлива, не дает трудно утилизируемого и неудобного отброса и обходится без предварительного

ной системы, отрасти безцветной, отра-
сти окрашенной в различные — зеленый,
синий, фиолетовый цвета. При прокаливании
онъ становится матовымъ и приобре-
таетъ весьма яркий синий цветъ, причина по-
явления котораго еще пока не выяснена, хотя
полагаютъ, что онъ зависитъ отъ содер-
жания различныхъ соединений. Искусственно
ультрамаринъ готовится следующимъ
образомъ: глину смешиваютъ съ содой, содой
и углемъ и подвергаютъ прокаливанию въ
закрытыхъ тигляхъ безъ доступа воздуха,
причемъ получается зеленая масса, кото-
рую обрабатываютъ водою, смешиваютъ съ
содой и вновь прокаливаютъ, но только
уже при доступе воздуха. Тогда соверша-
ется переходъ зеленой окраски въ синий. Въ
такомъ виде ультрамаринъ употребле-
ется, какъ яркая синяя краска въ живописи
и для печатания тканей. При действии
на него кислотъ онъ обезцвечивается, выде-
ляя сероводородъ (H_2S).

Хромъ.

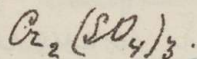
$Cr = 52,4$.

Хромъ отличается отъ алюминия способ-

ность давать с кислородом не одну степень окисления. Соединения этого металла мало распространены и не встречаются в природе в больших количествах; главной его руда — это хромистый железняк $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} = \text{Cr}_2\text{FeO}_4$, изоморфный с магнитным железняком $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Руде полагается красная свинцовая руда PbCrO_3 . Почти все соединения хрома окрашены в яркие цвета и многие из них употребляются в красильном искусстве. С кислородом хром дает 3 степени окисления: закись CrO , окись Cr_2O_3 и ангидрид хромовой кислоты CrO_3 . Кроме того предполагают еще существование такого соединения — CrO_2 , но вследствие своей непрочности, в свободном виде не было получено, так как все соединения хрома типа CrX_2 легко окисляясь переходят в довольно прочные окисные соединения хрома. Закись хрома (CrO) имеет только одну соответствующую соль CrCl_2 . Обыкновенно же большинство солей хрома имеют состав, соответствующий окиси. Хромовый ангидрид не дает солей с кислотами, а реагирует

ель окиси Cr_2Se_6 хрома съ углемъ въ струю хлора, при чемъ возгоняется и получается въ видъ фиолетовыхъ эвлетящихся пластинокъ, трудно растворимыхъ въ водѣ и переходящихъ въ растворъ въ селеный цвѣтъ, откуда кристаллизуется въ селеныхъ массахъ, съ 6 г. воды. Безводнаго же хлорнаго хрома, исходя изъ этой операціи, получить нельзя, такъ какъ $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается на HCl и окись хрома (Cr_2O_3).

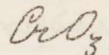
Сорнохромовая соль.



Получается раствореніемъ окиси хрома въ серной кислотѣ. Растворъ, сначала селенный, вскоре принимаетъ фиолетовый цвѣтъ. Изъ такого раствора можно получить $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ въ видъ небольшихъ октаэдровъ синевато фиолетоваго цвѣта. Если же фиолетовый растворъ нагрѣвать, то онъ переходитъ въ селеный, а при испареніи его не выделяются кристаллы, а получается селеная аморфная масса. Такая перемѣна цвѣтовъ объясняется распаденіемъ средней соли на свободную кислоту и основную

соль. Со сфорническими солями щелочей $Cr_2(SO_4)_3$ образует двойные соли — хромовые квасцы, которые вполне изоморфны с аммониевыми квасцами.

Хромовый ангидрид.



Получается при действии сфорной кислоты на двухромокалиевую соль $K_2Cr_2O_7$. Хотя CrO_3 есть кислотный ангидрид, но соотно-
^{с соответствующей кислотой} ствующей ему кислоты, как уже было упомянуто, не существует. Поэтому касаясь солей этой кислоты, то они получены и на практике часто употребляются. Со-
 став солей хромовой кислоты аналогичен с солями сфорной кислоты, на-
 пример, соль калия выражается так — K_2CrO_4 и с ними изоморфны.

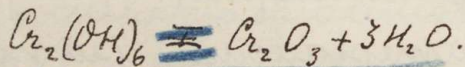
Неводный материал для получения со-
 лей хромовой кислоты служит хромо-
 вый железняк $FeO.Cr_2O_3$, который при на-
 каивании со щелочами весьма легко
 поглощает кислород, причем окись хро-
 ма переходит в CrO_3 , а этот соеди-
 нение, как кислотное вещество, соединяе-
 тся со щелочью и дает легко раствори-

Гидрат ^{окиси} хрома.
 $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$.

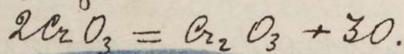
Осаждается из растворов солей окиси хрома действием водных щелочей, в виде обильного серо-зеленого осадка, который легко растворится в избытке водного калия и натрия селеноматного цвета. При кипячении щелочного раствора снова выделяется гидрат. Если из нормального гидрата $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ выделить одну часть воды, то получается высшая степень соединения $\text{Cr}_2\text{O}(\text{HO})_4$, которая употребляется, как зеленая краска.*)

Окись хрома.
 Cr_2O_3 .

Получается при нагревании гидрата окиси хрома $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ в виде темновеленого порошка:



Кроме того окись хрома получается в виде зеленого порошка, если накаливать хромовый антимонид:



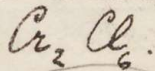
Прокисленная окись хрома почти не растворима в кислотах. Благодаря ей способно сти окрашивать кремневые сплавы в изум

*) которая наз. "хромовой зеленью".

мрудный цвѣтъ, имѣетъ большое примене-
ніе въ стеклянномъ производствѣ.

Свѣтлосафедный гидратъ окиси хорошо
растворимъ въ кислотѣ, но если его про-
калить, то получаемъ окись уже не
растворимая въ кислотѣ. Въ избытокъ це-
люли онъ растворяется съ зеленымъ цвѣ-
томъ, въ аммиакѣ же съ пурпурнымъ ро-
зовымъ цвѣтомъ. — При прокаливании
двухсернистой кали $K_2S_2O_5$ съ борной
кислотой получается борнокислый кали
и хромовая кислота, которая восстано-
вляется въ окись яркоредекаго цвѣта и
которая идетъ, подъ названіемъ мо-
нетовой зелени, въвиду своей способно-
сти противостоять многимъ реагентамъ
и въ виду своей прочности на воздухѣ,
на приготовленіе зеленой краски; такъ, ея
заключаютъ въ эмаль, которая подъ влі-
яніемъ воздуха имѣетъ свой цвѣтъ
и, кромѣ того, отличается долговѣчностью.

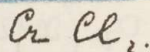
Хлорный хромъ.



Въ безводномъ состояніи получается, по-
добно хлорному алюминію, накаливани-

въ видъ сырого кристаллическаго порошка.
 Плавится металлическій хромъ лишь при
 очень высокой температурѣ, састывая при
 охлажденіи въ твердую, весьма плотную мас-
 су. Серная и соляная кислоты растворяютъ
 его съ выдѣленіемъ водорода, на воздухѣ не
 окисляется, при накалываніи же сгораетъ
 въ окисъ Cr_2O_3 . Воду разлагаетъ при накалываніи.

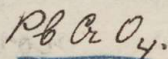
Хлористый хромъ.



Изъ солей записи хрома, какъ мы уже
 упомянули, известенъ хлористый хромъ, ко-
 торый получается при нагрѣваніи хлорнаго
хрома (Cr Cl_2) въ струю водорода, причемъ вы-
 дѣляется хлороводородъ и хлористый хромъ,
 представляющій собою бѣлое кристаллическое
тѣло, легко растворимое въ водѣ, что сопро-
 возждается значительнымъ нагрѣваніемъ и
 образованіемъ копѣй жидкости, способной
 чрезвычайно легко помогать кислородъ
воздуха и переходить тогда въ соединеніе
окиси хрома. Целочи и раствор хлори-
стой соли обезглавляютъ идратъ закис-
си хрома.

ную щелочную соль. При этом вся масса окрашивается в желтый цвет и получается средняя соль K_2CrO_4 (калиевая соль хромовой кислоты), кристаллизующаяся в ромбической системе без кристаллизационной воды. Если на такой раствор соот. приготовить серную кислоту, то из K_2CrO_4 вытесняется часть хромового ангидрида (CrO_3) и соединяется с оставшейся K_2CrO_4 , образуя в растворе дихромокислый калий $K_2Cr_2O_7$ (хромпик), представляющийся после выпаривания в крупные желтокрасные безводные кристаллы триклинной системы, весьма постоянные на воздухе. На соль $K_2Cr_2O_7$ можно смотреть, как на соль пирохромовой кислоты, соответствующей по составу известной нам тиростерной кислоте ($H_2S_2O_7$).

Хромовый свинец.



Хромово-свинцовая соль, известная под именем хромового свинца, употребляется, как желтая краска. В самородном состоянии соль эта образует руду

красная цвѣта. Въ краски хромова свинца известны подъ именемъ красокъ.

Железные или рудные металлы.

До сихъ поръ мы рассматривали металлы, удѣльнымъ вѣсомъ которыхъ, исключая хрома, не превышаетъ 6, и такіе металлы мы называли легкими. Теперь же перейдемъ къ группѣ металловъ, уд. вѣс которыхъ больше 6. Такие металлы встречаются въ природѣ въ видѣ различныхъ рудъ, имеющихъ постоянный составъ и представляющихъ собою или окиси, напримѣръ железно, марганецъ и др., или сложные соединенія — свинецъ, медь, железно и др. или же, наконецъ, руды — самъ, какъ напримѣръ глины, состоящія изъ смеси углекислаго и кремнистаго цинка.

Начнемъ рассмотрение этой группы со сходственныхъ между собою четырехъ металловъ: железо ($Fe=56$), марганецъ ($Mn=55$), кобальтъ (Co) и никкель (Ni), атомные вѣса которыхъ выражаются числами близкими къ 59. Несмотря на близость атомныхъ вѣсовъ, сходство между ними весьма незначительно. Для нихъ известно 4-хъ степеней окисленія — окисное — мо

и окисное M_2O_3 . Для железа окисные соединения являются наиболее прочными, для марганца они менее прочны, чем закисные, а для никеля и кобальта окислудуны уже непрочны, потому эти металлы и встречаются только в закисных соединениях. Для некоторых из этих металлов известна еще третья степень окисления MO_3 , напр. для железа FeO_3 , называется железной кислотой, известна лишь в виде солей. В частности для марганца известно еще соединение, называемое марганцовым ангидридом Mn_2O_7 .

Железо.

$Fe = 56$.

Железо в природе очень распространено и самой распространенной рудой является FeS_2 -железный колчедан, который не годится для выплавки железа, потому что не существует еще дешевого способа для удаления серы, ^{а приплетать серу} и фосфора придает металлу хрупкость; затоны, болотная руда также не годится для приготовления железа, так как она, повидимому, органического происхождения и содержит много окиси углерода и фосфора. Также

идутъ магнитный железнякъ Fe_3O_4 , встречаю-
щийся большими массами, какъ напримеръ
на Уралѣ гора Благодать, состоящая сплошь
изъ магнитнаго железняка; и глинистый
сидеритъ $FeCO_3$. Эти руды уже даютъ желе-
зо хорошего качества. Въ чистомъ видѣ
железо встречается очень рѣдко и то толь-
ко въ каменныхъ космическихъ происхожденіяхъ.

Обыкновенный способъ добыванія металловъ
изъ рудъ сводится на восстановление оки-
си углерода, такъ что если руда не предста-
вляетъ уже готоваго окисла, то ее стараю-
тся перевести обезжелезненіемъ или инымъ спо-
собомъ въ одинъ изъ окисловъ. Переработка
кислородныхъ рудъ железа въ металличе-
ское железо по существу весьма проста, по-
тому что железо при сильномъ накалѣ-
ваніи съ углеродомъ, водородомъ, окисью углеро-
да и другими восстанавливающими веществ-
ами, вступитъ въ издѣтокъ, легко вос-
станавливается. Но должно усложняется то, что
железо въ жару, разливается по-
ровненьку углю, не плавится, а потому не
отделяется отъ массы механически при-
тиски, который находится вблизи съ же-

железную руду. Таким образом невозможно было бы доводить большие массы окислов железа до состояния, потому что после каждого восстановления необходимо было бы очищать эти приборы, в которых накапливалась руда с углем. Это усложняется следующим, весьма важным для практики свойством окислов — они способны при высокой температуре соединяться с небольшим количеством, от 2 до 5% углерода, и тогда дают чугун, способный уже легко плавиться в жару, раскисляясь горением угля в воздухе, поэтому металлического окисла прямо из руды не получают, а образуют его только через дальнейшую переработку чугуна, первый же продукт, получаемый из руды, есть чугун. Сплавленная масса его располагается в нем, под шлаком, т.е. под сплавившимся в жару нем рудными примесями. Если бы этот рудный примесей не плавился, то он был бы подобен шлаку, в которой производится вылавка руды; тогда невозможно было бы непрерывное производство.

ние выталки из печи; требовалось бы периодически охлаждать и снова нагревать печь, а следовательно напрасно тратить топливо, а потому при производстве чугуна стремятся получить весь каменный уголь подожжен, сопровождающийся руду, в виде расплавленной массы или шлака.

В чугун железо дает два соединения, которые, собственно говоря, не представляют настоящего химического соединения, так как железо не растворяется углерод в каком либо определенном количестве, а может содержать его, как мы уже говорили, от 2% до 5%. Соединения железа с углеродом носят название стали и чугуна, смотря по содержанию углерода способом приготовления; в чугун кроме углерода содержится еще некоторое, довольно, количество кремния, серы и фосфора. Сталь содержит несколько меньшее количество углерода (от 1% до 2%) и для приготовления ее; прямо из чугуна употребляют два способа: Бессемеровский и пудлингование.

Способ Бессемера состоит в том, что в расплавленный чугун, помещенный в

освобожденный болышней частью углерода, при-
готовленный из огнеупорных глины и фе-
лоса, пропускают сильный ток воздуха,
вследствие чего углерод и крепкий окисль-
ются и получается легкое фелово, которое
превращается в сталь при добавлении чу-
гуна. По спектру вызываемого пламени
судить о конце реакции.

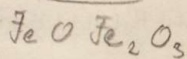
Второй способ - puddling - заключается в том, что расплавленный чугун
подвергают в отражательной или пла-
менной печи действию струи возду-
ха. Расплавленная масса покрывается при
этом вскоре своим окисом; тогда ее пе-
реворачивают и перемешивают феловыми
пестами. Во время этого перемешива-
ния она теряет от образования тиро-
мавского фелоса, вследствие восстановления
окиси фелоса углем, и наконец соби-
рается в комок, называемый крицей. Уг-
лерод в продолжение этого процесса вы-
деляется в виде окиси углерода; крепкий
окисляется в кремневую кислоту, соединяю-
щуюся с окисью фелоса в шлак; сера
и фосфор также окисляются. По заверше-

важно массу можно судить о конце окисления.

Химически чистое желтое порошковое про-
пускание водорода над нагретой окисью
железа, в виде черной порошка, загорая-
щаяся на воздухе. Плавится оно в пла-
мени горючего газа и по остывании
представляет собою серебристо-белый, тон-
кий, летучий, тусклый и ковкий металл.
При начале белого каления такое желе-
зо предварительно размягчается, так что
легко можно ковать и сваривать.
Удельный вес его = 7,84. Железо сильно при-
тягивается магнитом, при накаливании
теряет это свойство, но при охлажде-
нии вновь приобретает. Как чугун,
так и сталь, проявляют не всегда оди-
наковые свойства, что зависит от то-
го, медленно или быстро они были охла-
ждены из расплавленного состояния.
Медленно охлажденный чугун обладает
мягкостью, вязкостью, неполною
растворимостью в кислотах; он остав-
ляет при действии кислот осадок фа-
сфита, выделяет водород; такой чугун
называют серым или мягким. Это есть

обыкновенная форма, в которой употребле-
 тся цуцу для отливки разнообразных пре-
 дметов, потому что в сталь состоит цуцу
 не столь хрупкая, как в виде бѣлаго цу-
 на, быстро охлажденная, не остающаяся
 после растворения частиц графита, а вы-
 держивающая умеренно, в ней содержится в
 виде упрочняющих водородов. Подобно это-
 му различается сталь быстро охлажден-
 ная — закаленная, и медленно охлажденная —
 мягкая. В химическом отношении этих
 двух видов стали проявляется такая же
 разница, как и в остальных описанных
 видах цуцу, т.е. мягкая, растворяясь в
 кислотах, выделяет водород, а закален-
 ная — водород в смеси с углеводорода-
 ми. При несколько раз повторющемся
 закаливании и отпуске сталь теряет
 свойство закаливаемости. — Во всех фран-
 цезских кислотах, даже в уксусной, фе-
 лозо выделяет водород. Исключение со-
 ставляет лишь крепкая азотная кисло-
 та — она не растворяет фелоза и да-
 же напротив — побывает в ней, фелозо
 теряет свойство растворяться в дру-

ных кислот, и получается такъ называемое
пассивное железо. Объясняется такое явление
образованием на поверхности тонкого слоя окис-
ли, нерастворимой въ кислотахъ — особая модификация окиси железа. Сухой воздухъ на
железо не действуетъ; на влажномъ же
оно покрывается слоемъ ржавчины, пред-
ставляющей собою гидраты различныхъ со-
ставовъ и, кроме того, еще отчасти
аммиака, причины содержания которыхъ
пока неизвестны. Въ воде, не содержащей
воздуха, железо такъ же не окисляется.
Впрочемъ, отпущенное железо подвергается
долгое противостоять окислению во вла-
жномъ воздухе, но, какъ скоро появится
ржавчина, то она распространяется не
только по поверхности, но проникаетъ и
внутрь массы, что объясняется только,
что железо и ржавчина составляютъ
между собою гальваническую пару. Со ки-
слородомъ железо даетъ двѣ степени окис-
ления: закисъ — FeO и окисъ Fe_2O_3 , дающихъ со-
ответствующихъ соед.: такъ Fe_3O_4 и FeO_3
назо именуемъ.



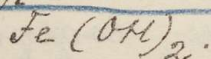
Записная соединения.

Записная железа.

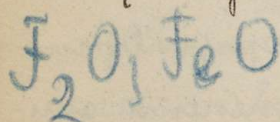


Получается при нагревании гидроксида железа в виде черного порошка; в чистом виде она мало известна, так как быстро поглощает кислород и переходит в высшую степень окисления Fe_2O_3 .

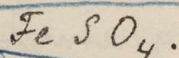
Гидрат железа.



Получается в виде белого осадка, если в раствор совершенно чистой закисной соли прилить водной щелочи, то он быстро изменяет цвет, переходя сперва в темно-зеленый, что объясняется образованием промежуточной степени окисления Fe_3O_4 , называемой магнитной окисью, а затем в бурый гидрат окиси. Из солей закиси чаще употребляется сернокислое железо.



Сернокислое ^{закисное} железо.



или железный купорос; получается растворением окислов в серной кислоте, но на практике для этой цели берется обыкновенно железные отброски, главную мас-

су, который составляет ферравитина. При
действии серной кислоты, выделяемый
железистый водород восстанавливает окисные
соединения железа в закисные и осажде-
ния, реагируя с кислотой дают FeSO_4 .

Другим источником получения служит
железистый колчедан FeS_2 , который предва-
рительно обжигают на воздухе, при чем
одним из серы улетучивается, соеди-
няясь с кислородом в SO_2 (сернистый ок-
сид), а на оставшийся FeS действуют
серной кислотой; получается сероводород
(H_2S) и сернокислородное железо (FeSO_4). Оставленным
на воздухе FeS поглощает кислород и так-
же переходит в FeSO_4 .

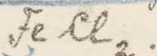
Железный купорос представляет, как и
все соли закис железа, кристаллы блу-
дного сернистого цвета, производящие
в растворе почти незаметное окра-
шивание. Кристаллизует в моноклин-
ной системе с 7 част. воды и изомор-
фен с MgSO_4 . Из 7 част. воды имеет
он выделиться легко выпариванием на
воздухе, а осадочную часть выделя-
ет лишь при разложении; на этом ос-

новано получение нитроглицеринской соевой и-
слоты. Он легко растворяется в воде; употребляется в красящих веществах, для
дубления кожи и как дезинфицирующее сре-
дство исключительно выростных я.н. По-
статнее его применение объясняется тем,
то он вызывает газы: аммиак, со-
родород (NH_3 и H_2S), выделяющиеся при ми-
нии экскрементов; кроме того он ун-
тофает мясо, так как обезба-
жающая от аммиака закись железа,
вещество своей непроницаемостью, окисляет-
ся, привлекая кислород и образуя окис,
которая, в свою очередь, от действия
сородорода вновь раскисляется, выделяя
кислород, который и дубит мясо.

Железные купоросы с сернокислотными со-
лями щелочных металлов способны да-
вать двойные соли, из которых сапо-
чательная его двойная соль с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, имен-
но $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, отличающаяся большою
прочностью на воздухе в сравнении с дру-
гими солями закис. Вообще же закис-
ные соединения непрочны и легко перео-
дят на воздухе в соединения окиси, а

эти вещества под действием водорода
и сероводорода могут быть опять вос-
становлены в закисные.

Кислотное железо.



Получается при действии сухого хлоро-
водорода (HCl) на накаленные до красна
железо. Оно при обыкновенной температу-
ре легко растворяется в воде и крис-
тализуется с 4 част. воды. При высуши-
вании $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ разлагается на HCl и за-
кись железа, которая переходит в окись.

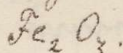
Сторнистое железо.



Получается осаждением сероводорода (H_2S)
на закисные соли железа в присутствии
щелочи. Если осаждать сероводородом окис-
ную соль, то осаждается тоже FeS , но
сероводород восстанавливает соли окиси в
щелочной раствор.

Оксидное соединение.

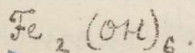
Окись железа.



Находится в природе в виде различ-
ных минералов, как то: железный блеск

красная железная руда или кровавик
и т.д. Искусственно получается прокалива-
нием гидрата, а также как побочный
продукт при приготовлении марганце-
вой серной кислоты в виде бурого по-
рошка, идущая для полировки стекла и
металлических предметов и как краска
пунис, идущая на масляные краски.

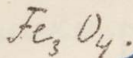
Гидрат окиси железа.



Получается в виде бурых осадка при осажде-
нии щелочами со-
лей окиси железа. При кипячении такой
раствор уплотняется, теряет воду
и дает гидрат состава $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$. Боло-
тная руда представляет подобный же со-
став $\text{Fe}_2(\text{OH})_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. При высушивании и про-
каливании $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ сначала легко выделяет
воду, а затем в некоторый момент
как бы загорается, т.е. выделяет неко-
торое количество тепла, и получающаяся
окись становится нерастворимой в кис-
лоте. Уплотненный гидрат $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$
после долгого кипячения делается так-
же почти нерастворимым в кислоте.

Подобным модификациям гидратов окиси объясняется вышеупомянутая пассивность железа. При кипячении средней уксусной кислоты со см. железа происходит разложение ее на гидрат окиси железа, нерастворимый в уксусной кислоте, и свободную уксусную кислоту, остающуюся в растворе. Таким же свойством обладает и уксусная соль аммония, поэтому эти см. железа и аммония употребляются в качественном анализе для отщепления иер.

Магнитный железистый.



Представляет собою сь химической стороны закись-окись железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$; встречается в природе в виде руды, окристаллизованной в правильные октаэдры, имеющие синевато-черный цвет. Искусственным путем получается при пропускании водяных паров через накалившееся железо. Представляет естественный магнит.

Хлорное железо. Fe_2Cl_6 .

Получается при нагревании железа в

свободном хлоре. В свободном состоянии образуют бурокрасные кристаллические зресты пластинки, растворяющиеся на водных. Легко растворяется в воде и спирте с красновато-бурным цветом. Так как оно свертывает белок, то в медицине употребляется, как кровоостанавливающее средство.

Святохлестная соль.



Получается при растворении оксида железа в серной кислоте; при испарении раствора получается белая аморфная масса, трудно растворимая в воде. С сернокислыми солями целомышья металлов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ дают железные кислоты, представляющие из себя беловатые кристаллы состава $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3. \text{K}_2\text{SO}_4. 24\text{H}_2\text{O}$.

Железная кислота.

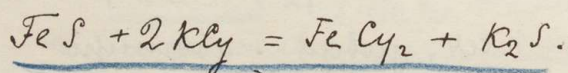
В свободном состоянии не получена; если же сплавить окис железа с сильной или же пропускать хлор через раствор водного калия, в котором находится водный раствор оксида железа, то образуется железнокислая соль

K_2FeO_4 , выкристаллизовывающаяся в виде крас-
ных призм. Она легко растворяется в воде,
этот красный раствор скоро разлагается, вы-
деляя кислород и водную окись железа.

Синеродистые соединения
железа.

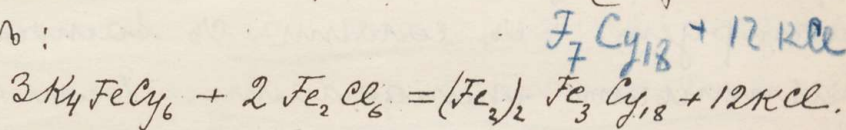
Если какую нибудь соль закиси железа оса-
ждать цианистым калм, то сначала полу-
чается белый, быстро свертывающийся осадок циани-
стого железа $Fe(Cy)_2$, который растворяется в
избытке KCN, давая двойную соль состава
 $Fe(Cy)_2 \cdot 4KCy$, получающую название желтой кровавой
соли (название „кровавой“ соли она получила
вследствие приготовления ее из отбросов
крови, собираемых на войнах). На практике
эта соль приготавливается из ограниченных
атомистых остатков, измельченного желе-
за и целочи. Для этой цели ограни-
ченные остатки, как то оброшки кофеи,
рогов, копыт, кровь и т. п. свертываются
с поташем и измельченным железом
и подвергаются накаливанию в железных
сосудах. Тогда органические вещества раз-
лагаются, при чем атом с умерогами
в присутствии поташа слагается в.

супероксидную группу O_2 и образуют K_2O_2 ; со-
гда, содержащиеся в бинарных веществах,
реактируют с железом, образуя Fe_2O_3 ; оста-
вшуюся массу оставляют стоять неко-
торое время, в продолжение которого про-
исходит реакция: соединение железа и ци-
анной калий вступают в двойной об-
рат с образованием супероксидного же-
леза и соединения калий, что видно из
уравнения:

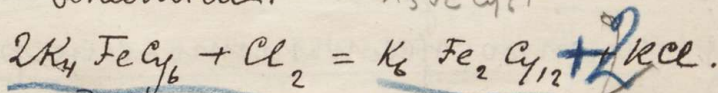


Получившийся Fe_2O_4 с избытком K_2O_2 соединяет-
ся в железную соль, которую и выщелачивают
водой; из раствора она кристаллизуется в
плоские кристаллы с $3\text{H}_2\text{O}$. Она не по-
ходит под тип обыкновенных двойных
солей, так как в ней совершенно неге-
ют характерных свойства составляющих
ее солей; в ней уже нельзя открыть же-
леза обыкновенным реактивом на са-
нистое железо; только так же становится
неразличим и K_2O_2 и ядовитые свойства
его пропадают; основываясь на всем этом,
формулу этой соли обыкновенно изобража-
ют таким образом: $\text{K}_4\text{Fe}_2\text{O}_8$. Некоторые

принимать эту соль, какъ происходящую
отъ железисто-синеродисто водородной кисло-
ты, ее составъ H_2FeCl_6 , где $FeCl_6$ является ра-
дикаломъ, а водородъ можетъ быть замѣ-
ненъ многими другими металлами; же-
лезная соль даетъ осадки, различныя цвѣты,
почти со всеми тяжелыми металлами; ее
соединяютъ окиси железа она даетъ осадокъ си-
нью цвѣта, называемый „берлинскою ла-
сурью“, причемъ весь каинъ мѣняется мѣ-
сто съ железомъ и реакція выражается
уравненіемъ:

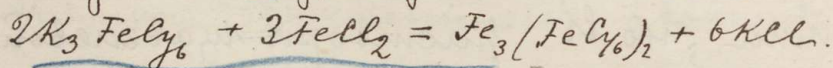


Берлинская лагура состава $(Fe_2)_2Fe_3Cl_{18}$ въ
водѣ и минеральныхъ кислотахъ не раство-
рима, но въ растворѣ щавелевой кислоты
растворяется и даетъ синій чернила. При
неполномъ замѣщеніи каинъ железной полу-
чается Берлинская лагура, еще раствори-
мая въ водѣ. Если на железную кровяную
соль действовать газообразнымъ хлоромъ,
то получается красная кровяная соль
или соль Тенниуса: K_3FeCl_6 (3KCl). $FeCl_3$



Смыслъ этой реакціи тотъ, что соль

лакис Fe^{2+} при действии хлора переходить в соль окиси, состав которой можно написать так: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} = \text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cl}_{12}$ или же сокращая на два для удобства обозначения - K_3FeCl_6 . Соль эта хорошо растворима в воде с зеленоватым цветом и кристаллизуется в красные кристаллы триклинической системы; кристаллы эти при пропускании световых лучей кажутся красными, а при отраженном свете - зелеными. K_3FeCl_6 реагирует с солями с закисной калий растворимыми металлами. Если действовать серой лакис железом, то получается синий осадок турбулентной сини:



Эта окисная соль в воде Fe^{3+} и кислотах не растворяется, щелочами же разлагается. - Упомянуть еще об особом роду легко кристаллизующихся солей, образуемых железной солью при действии азотной кислоты; эти соли содержат элемент окиси железа и поэтому называются нитро-железисто-синеродистыми металлами или нитро-пруссидат, также

22
157
67

вещь получают соль натрия состава $\text{Na}_2\text{FeCl}_5\text{HO}$, кристаллизующуюся с двумя частями воды. По форме она представляется красною кровяною солью, в которой FeCl_2 замещен группой HO .

Марганецъ.

$\text{Mn} = 55$.

Марганецъ довольно распространенъ въ природѣ и встречается въ различныхъ температурахъ, иногда также, какъ и железо, въ некоторыхъ горныхъ породахъ; чаще всего встречается его кислородный соединеніе; вазеньитъ въ практическомъ отношеніи его руда - пиролонитъ - состава MnO_2 ; изъ нея въ металлъ получаютъ высшія степени окисленія и ~~еще~~ ^{или} еще пользуются при приготовленіи хлора и кислорода. Металлическій марганецъ получается изъ окиси прокаливаніемъ ея съ углемъ и представляетъ собою бланный металлъ со слабымъ розовымъ отливомъ, плавающимъ при очень высокихъ температурахъ въ горнахъ съ поддуваніемъ. На воздухе онъ легче окисляется температурою, воздухъ медленно разлагаетъ при обыкновенной

температура и быстрота при нагревании, обладает магнитными свойствами, но только значительно слабее, чем железо; легко растворяется в кислоте, образуя соли закиси; уд. вѣсъ марганца = 7,4. В послѣднее время марганецъ получилъ обширное применение въ сталахъ съ железомъ (ферроплатанъ) для приготовления такъ называемая серкального чугуна.

В кислородѣ марганецъ даетъ несколько 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. Изъ этихъ окисловъ первые три представляютъ слабые основания, четвертый отличается бесразличностью, скорѣй даже слабо-кислотными свойствами, а два послѣднихъ носятъ уже кислотный характеръ. Относительно прочности соединений. Этихъ окисловъ можно сказать, что она меняется съ переменною целови, такъ что разнымъ условіямъ соответствуютъ свои прочныя соединенія, которые переходятъ при переменѣ условіи въ новыя со-

единицы. Итак, разберем эти соотношения:

1) в присутствии водных кислот и при нагревании действующим является закись MnO и соотношение com .

2) если же производить нагревание при отсутствии воды и в присутствии щелочей и при достаточном доступе воздуха (или вообще окислителя), то наблюдается стремление окислиться до высших степеней и соединения дают соли марганцовистой кислоты (H_2MnO_4), ангидрид которой в свободном состоянии не получен.

3). Если же присутствует вода и щелочь, то происходит окисление с образованием перекиси MnO_2 , дальше которой оно не продолжается, равно и получается при регенерации хлористых остатков, так как тогда получается закись марганца, которая при нагревании с водными растворами щелочи в присутствии воздуха переходит в перекись, необходимую для дальнейшего получения хлора.

Соединения марганца мы будем разбирать также на 2 большие группы: закисные и окисные.

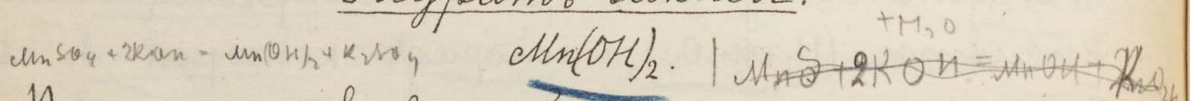
Записное соединение.

Запись марганца.

MnO.

Получается в виде темнозеленого порошка при прокалывании в закрытом сосуде шуграта закиси, ит. зр. возматовленіемъ в струю водорода какого нибудь окисла. На воздухе легко переходитъ в дырку закиси-окиси.

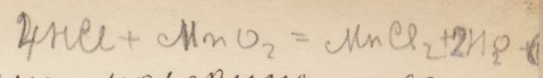
Шугратъ закиси.



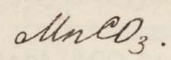
Получается в виде бѣлаго аморфнаго осадка при примѣнаніи целочи къ соли закиси; онъ быстро дурѣетъ на воздухе, переходя в бѣлую промѣсочную окись; представляетъ довольно сильное основаніе; не растворяется в избытке примѣной целочи, а съ кислотами даетъ соли розоваго цвѣта. Изъ солей закиси мы рассмотрѣли: хлористый марганецъ, улексильный, сортисильный и сортисильный, которые отмѣляются своими постоянствомъ; они отмѣляются бѣло-розовымъ цвѣтомъ.

Сортисильный марганецъ: MnCl₂

Получается, какъ побочный продуктъ при

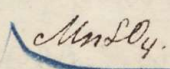


добывания хлора из перекиси марганца и со-
ляной кислоты; онъ изоморфенъ съ хлори-
стымъ магниемъ и кристаллизуется съ $4H_2O$
въ розовыхъ таблицахъ. Безводный хлори-
стый марганецъ получается подобно хло-
ристому магнию. Будучи главной состав-
ной частью марганцевыхъ остатковъ, онъ
идетъ опять въ дело, т.е. регенерируется
для получения хлора. Операция регенерации
состоитъ въ получении $Mn(NO)_2$, который со-
единяется съ CaO . А это соединение съ соля-
ной кислотой даетъ хлоръ. $Mn(OH)_2 + CaO + HCl =$
Хлестный марганецъ.



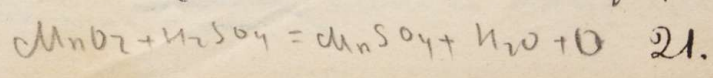
Образуется въ природѣ марганцовый
шпатъ; получается осаждением гидрокси-
да щелочами закисныхъ соединений марган-
ца въ видѣ бѣлаго осадка, который пре-
ставляетъ гидроксидъ соли.

Съединенная закисъ марганца.



Получается, какъ побочный продуктъ при
получении кислорода изъ перекиси марганца
действиемъ серной кислоты; легко раство-
ряется въ водѣ и кристаллизуется изъ раство-

Сметанкинъ



ровъ при низшихъ температурахъ въ розовыхъ кристаллахъ съ H_2O , изоморфныхъ съ желтымъ купоросомъ; при обыкновенной температурѣ въ кристаллизовавшихся съ H_2O , и тогда уже изоморфна съ лѣднымъ купоросомъ; а при болѣе высокихъ температурахъ кристаллизуется съ H_2O . При нагревании кристаллизационная вода легко теряется, за исключеніемъ одной частицы.

Закисенная соль марганца, подобно марганцовымъ солямъ, даетъ двойные соли, изъ которыхъ наиболѣе важна двойная аммиачная, не дающая съ аммиакомъ обратнаго закъиса, почему и употребляютъ эту двойную соль при употребленіи марганца отъ солей закисеной желѣзы.

Священный марганецъ.

МнВ.

Получается при дѣйствіи священной аммоніи на какую нибудь соль марганца въ видѣ двойной соли осадка темнаго цвѣта; окисляясь на воздухѣ, онъ бурѣетъ.

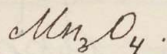
Окисный соединеніе.

Железъ марганца.

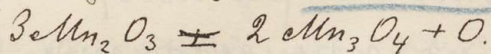
Мн, О₂

Встречается в природе как безводная, под названием браунита, и как водная под названием манганита, состава $Mn_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$; искусственно получается в виде бурая порошка прокаливанием какого нибудь оксида марганца в атмосфере кислорода; окись марганца представляет слабое основание и дает соли, но непрозрачные. В свободной кислоте Mn_2O_3 не растворяется; при сильном накаливании переходит в закись окиси марганца (Mn_3O_4).

Закись-окись марганца.



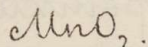
Получается при окислении закиси марганца, а также при накаливании окиси:



Mn_3O_4 можно рассматривать, как состоящую из Mn_2O_3 и MnO , откуда и название — закись-окись. Самостоятельными солей эта степень окисления не дает, но она растворяется в свободной кислоте, образуя темнокрасный раствор, в котором содержится одновременно соли закиси и окиси. Эта степень окисления есть

самая прочная из всех окислов марганца. ~ В природе встречается в виде минерала галеманита.

Перекись марганца.



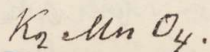
Встречается в природе в виде темно-серых волокнистых масс, образуя минерал пиромнит, в котором однако содержится ее около 50%, хорошие сорта содержат от 70% до 80% MnO_2 . На практике для определения количества перекиси марганца, заключающейся в руде, поступают таким образом: отведенное количество руды обрабатывают соляной кислотой и выдвигают при этом весь пропускаемый в раствор иодистого калия, причем происходит вытеснение иода хлором, который (иод) титруют (особен прием количественного анализа) стронвантисеминым раствором, чем и определяют количество выдвигаемого иода, ит, все равно, заключительного его хлора в иодистом калии, а значит и количество кислорода перекиси марганца, заключающейся в руде. — В азотной кислоте

то перекись марганца не растворяется, в свободной кислоте выделяется кислород, а в соляной - хлор. Употребляется, как исходный материал для получения вещей прочих соединений марганца, для получения в большинстве количества хлора, и для технического добывания кислорода.

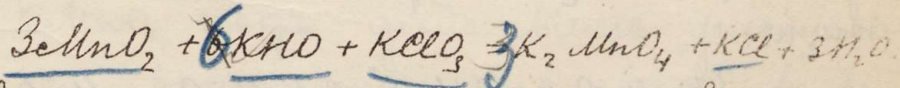
Высшие кислородные соединения.

К таким соединениям принадлежат соли марганцовистой и марганцовой кислоты.

Марганцовисто-калиевая соль.

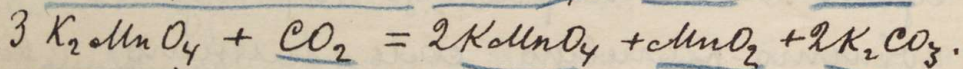
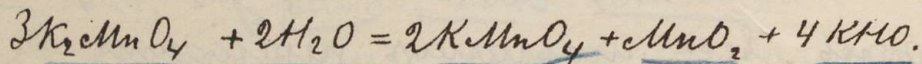


Получается при прокаливании какого-нибудь окисла свободным калием (KNO) при доступе воздуха, причем происходит окисление всего окисла до марганцовистой кислоты (MnO₂), которая с калием целом дает K₂MnO₄; для облегчения окисления при-
бавляют бертолетовой соли и или селитры.
Реакцию можно выразить таким урав-
нением :



Здесь весь марганец переходит в марган-
цовисто-калиевую соль зеленого цвета с интенсивной окрашивающей способностью.

После прокалывания такую массу выце-
ливают водою, отчего K_2MnO_4 переходит
в раствор; для выделения соли из рас-
твора употребляют отстаивание, такъ
какъ фильтрація невозможна, вследствие
окисленія клетчатки марганцовокислого
солью; испареніемъ раствора подъ
колоколомъ воздушнаго насоса надъ сыр-
ной кислотою его получаютъ въ зеленыхъ
кристаллахъ, изоморфныхъ съ K_2SO_4 . Въ
водномъ растворе быстро разлагает-
ся при стояніи, выделяя при этомъ бу-
рый осадокъ гидрата перекиси марган-
ца, а зеленый раствор переходитъ въ
свинцовый цвѣтъ. Въ виду такого ле-
гкаго перехода зеленого цвѣта въ свин-
цовый K_2MnO_4 называется минеральнымъ
хлораномъ. Переходъ одного цвѣта въ
другой достигается также пропускани-
емъ CO_2 (углекислота антропогенная). Реакціи, выра-
жающія причину такого перехода, слѣду-
ющія:



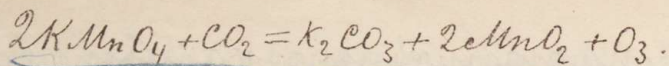
Такимъ образомъ сейчасъ мы видимъ пере-

хоть марганцовокислого калия соли в марганцово калиевую, которая и обуславливает этот палитовый цвет.

Марганцовокалиевая соль.

Калий.

Получается из K_2MnO_4 , для чего раствор этой последней соли кипятят, и для облегчения перевода пропускают в раствор углекислый газ (CO_2), отчего и происходит вторая из ранее напечатанных реакций. После этого раствор отстаивают, сливают и выпаривают, получая таким образом красные кристаллы моноклинической системы, изоморфные с K_2SO_4 . Марганцовокалиевая соль принадлежит к весьма сильным окислителям; она даже окисляет лимонную при обыкновенной температуре; на ее непрочности основано также и употребление ее для дезинфекции; для этого ставят раствор ее в открытые сосуды, причем K_2MnO_4 под действием углекислоты воздуха выделяет кислород в вид озона, или скорее, озонизированного кислорода, который убивает вредные микробы.



При смешении водного раствора марганцово-калиевой соли с водным кам получается марганцовистокалиевая соль, при этом выделяется кислород. Если KMnO_4 внести в окисляющую сильную кислоту, то выделяются зеленые камни марганцовая ангидрида (Mn_2O_7).

Кобальт и Никкель.

Co = 59.

Ni = 59.

Атомные веса их различаются лишь в десятых долях единицы. — В природе эти металлы всегда сопровождают друг друга и находят весьма близкое между собою сходство, как в химических, так и в физических отношениях. Уд. веса кобальта = 8,5, а никкель = 9.

Важнейшими рудами для кобальта являются нитъяковит кобальт, встречающийся в блестящих кристаллах правильной системы, и кобальтовый блеск, очень сходный с первым, состоящий из фосфата кобальта, нитъяка и серы. ($\text{CoAs}_2\text{CoS}_2$); для никкеля существуют подобные же руды: купферниккель, состоящий из нитъяко-

вистая никкель и никкелевый. Злесь. Кро-
мѣ этого, оба металла находятся въ ме-
теоритахъ. ~ Добываніе металловъ изъ
этихъ рудъ производится обжиганіемъ
и восстановленіемъ полученныхъ окисловъ ур-
ленъ при накаливаніи. Никкель и кобальт
будеиъ раскисатривать въ соединеніяхъ
отдѣльно, такъ какъ существуетъ нѣко-
торая разница въ прочности ихъ. ~ Ник-
кель плотнѣе сгорбанный серебристый
цвѣтъ, весьма мягкій, такъ что изъ него
можно вытянуть весьма тонкую про-
волочку. Красивый цвѣтъ никкеля, злестя-
щая полировка, которую онъ можетъ при-
нимать и которую сохраняетъ на воз-
духѣ, потому что не окисляется, дѣла-
ютъ этотъ металлъ пригоднымъ на мно-
гиз издѣліяхъ. Особенно стали въ послѣднее
время довольно часто покрываютъ никке-
лемъ другіе металлы и дѣлаютъ изъ не-
го оттиски медалей. Кобальтъ имѣетъ
бѣлые металлическій цвѣтъ, съ нѣкоторымъ,
красноватымъ оттѣнкомъ; по мягкости
онъ одинаковъ съ никкелемъ. Оба эти метал-
ла трудноплавки, температура ихъ пла-

влиянію союта и фелюса; на воздухѣ окисленіи трудное фелюса. Слабыя кислоты на кобальтъ и никкель дѣйствуютъ очень медленно; соляная и серная кислоты, газѣ разбавленныя, растворяютъ ихъ; но лучшимъ растворителемъ нѣрѣно считать азотную кислоту; такіе растворы содержатъ соли закиси.

Объ кислородѣ они даютъ двѣ степени окисленія: закиси CoO и NiO и окиси Co_2O_3 и Ni_2O_3 . Соли известны только закисныя, соли окисныя для никкеля совсѣмъ нѣтъ, кобальтъ же имѣетъ нѣкоторые двойныя соли, отбѣгающія окиси. Теперь рассмотримъ въ частности нѣкоторые соединенія какъ для кобальта, такъ и для никкеля.

Соединенія кобальта.

Закись кобальта.

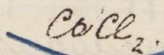
CoO .

Закись кобальта можетъ быть получена въ видѣ фелюса порошка прокалываніемъ гидрата, получающагося осажденіемъ солей закиси щелочами. Если въ растворъ солей кобальта прибавить раствора нѣкаго кали, то отсюда даютъ основныя соли.

синего цвета). Если еще в кипящий раствор целости влить кипящий еще раствор кобальтовой соли, то получается розовый осадок гидроксида закиси- $\text{Co}(\text{HO})_2$.

Соль кобальта принимает обыкновенно розовый цвет, а в безводном виде - синий; водные растворы все также розового цвета; эта переносна, зависящая отъ соединения съ водою, дает поводъ употреблять растворъ хлористаго кобальта, какъ симпатическiй чернила; если написать разведеннымъ растворомъ хлористаго кобальта на белой бумаге, то написанное не будетъ видно. Вѣдѣние весьма слабаго цвета, свойственнаго раствору кобальтовой соли, а посылъ высыхания написанное будетъ незаметно. Но если нагрѣть бумагу, то розовая соль переходитъ въ безводную голубую и написанное появляется явственно; при охлажденiи еще оно, притягивая влагу, опять пропадетъ.

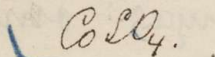
Хлористый кобальтъ.



Получается при растворенiи гидроксида закиси или самого металла въ соляной кисло-

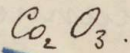
тв; онъ легко растворяется въ водѣ и кристализуется изъ раствора въ розовато-красный кристаллъ съ H_2O , изоморфный съ хлористымъ калиемъ. Употребление его для снотатическихъ црннхъ приведено ранѣе.

Сорнокислый кобальтъ.



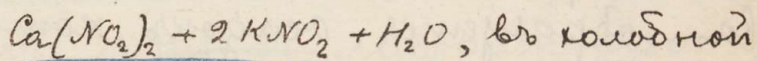
Сорнокислый кобальтъ — розоваго цвѣта, изоморфенъ съ железнымъ купоросомъ, сильдовательно кристализуется съ H_2O . Безводная соль CoSO_4 отмѣчается своимъ постоянствомъ, такъ что даже при весьма сильномъ накалыванн не разлагается.

Оксидъ кобальта.



Оксидъ кобальта можетъ быть полученъ въ видѣ шурата изъ закисныхъ соед процесса хлора перехъ растворъ воднаго натр или воднаго натра, въ который вдобавля на оксидъ кобальта; гидратъ оксида получается въ видѣ буро-чернаго осадка, нерастворимаго въ щелочахъ; сильная жѣ кислота растворяетъ его, прнчемъ выдѣляется хлоръ и получается закисная соль.

Оксид кобальта может быть также получен при нагревании азотнокобальтовой соли. Наиболее прочными солями являются некоторые двойные соли; из них упомянем о двух: двойная закисная соль азотнокислого кобальта и калия и такая же окисная соль. Если взять средний раствор соли закиси кобальта и прилить к нему ^{средний} ~~средний~~ раствор закиси кобальта азотнокислого калия, то получается белый осадок двойной соли состава:



в холодной воде очень трудно растворимый, а в горячей растворяющийся довольно легко. Если же раствор подкислить уксусной кислотой, то получается белый же осадок окисной соли, мало растворимый в холодной и в горячей воде: $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Взаимоотношение водной закиси кобальта к аммиаку; аммиак растворяет осадок водной закиси кобальта, образуя бурую гидроксидность, которая на воздухе становится темнее и под конец приобретает ярко-красный цвет; подняв напашырь представляет

осаждению кобальтовых солей аммиаком, так как тогда получается по призравлению аммиака буроватый раствор, из которого, как и из предыдущего, выделкам не выделяется закиси кобальта; в этом растворе происходит особое сравнительно прочное соединение, носящее название аммиаккобальтовых солей или кобальтиаков.

Если к раствору солей кобальта прилить раствора цианистого калия, то сперва образуется осадок, который в избытке как растворяется, образуя двойную закисную соль, но только в этой соли характер основания не исчезает, т. е. она реактирует с кислотами; так, например, слабая соляная кислота разрушает ее, выделяя вновь осадок синего цвета кобальта $\text{Co}(\text{CN})_2$. Если раствор этой соли прокипятить при большом доступе воздуха, то происходит окисление закисной соли в окисную, многократно увеличивающий с красной кровяной солью состав; для кобальтовой соли он выражается формулой $\text{K}_2\text{CoC}_6\text{H}_6$;

из этой соли соляная кислота уже не выделяет синеродистого кобальта, а вытесняет кислоту, подобную фосфено-синеродисто-водородной. Для никкеля такого соединения, аналогичного со солью Глетина, а равно и двойной окисной азотистой кислотой соли неизвестны.

Безводные кобальтовые соединения употребляются, как синие краски; при сплавлении с бурой кобальтовые соединения дают характерное темносинее стекло, почему и употребляются буру в лабораториях для определения присутствия кобальта; силикат кобальта также представляет собой темно-синий силикат.

Соединения никкеля.

Никкель, как мы уже говорили, представляет очень большое сходство с кобальтом, почему о нем будем говорить вкратце.

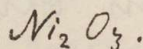
Закись никкеля.

NiO .

Получается прокаливанием нитрата его $\text{Ni(NO}_3)_2$ или уменьшенной соли в виде селенова-то-сера, в воде нерастворимого порошка. Закись никкеля осаждается щелоча-

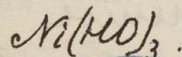
он, но в аммиаке растворяется. Аммиачный раствор никкеля обладает способностью растворять металлы, подобно тому, как такой же раствор окиси меди растворяет кувшину.

Окись никкеля.



Совершенно подобна кобальтовой; соответствующих солей не дает. Она получается из закиси только же путем, как и окись кобальта — действуют на нее хлорат в присутствии водного калия, причем от взаимодействия хлора с окисью получается $KClO$, на счет кислорода которой и происходит выделение окиси никкеля, представляющей из себя черный порошок.

Гидрат окиси никкеля.



Представляет светлозеленый осадок; обезвоженная закись — желтого или оранжевого цвета.

— Никкель употребляется в металлургии для получения никкельистых сплавов. Арентант — новое серебро — состоит из меди,

никкеля и цинка. В новейшее время никкель употребляют для покрывания спелых и недозрелых предметов, чтобы придать им красивый вид и предохранить их от ржавления. - Сам никкель зеленого цвета и изоморфен с солями магния, например: хлористый никкель $NiCl_2 + 6H_2O$, сернокислый никкель $NiSO_4 + 7H_2O$.

Цинк.

$Zn = 65$.

Цинк представляет белое сходство с магнием, но мы отделяем его от второй группы по причине большого удельного веса и другим его физическим свойствам.

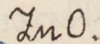
В природе цинк встречается преимущественно в виде двух руд: цинковой обманки состава ZnS и углекислого цинка, который в металле виде называется цинковым спатом и нечистым - гальмеем.

Для получения металлического цинка руды его обжигают и получают окис восстанавливают углем. Восстановление, вследствие летучести цинка, производится в закрытых глиняных сосудах и летучивающийся цинк собирается в приемник,

главным образом в виде спавленной
массы — королька и отчасти в виде не-
каго порошка цинковой пыл, содержащей
сильно цинка с его окисью. Затируют
цинк отбивают в палочки или тонкие
таблички. Прогорелый цинк содержит при-
роды, из которых самой важной являет-
ся мышьяк. Удаление его основано на зо-
лоте легкой ^{окисью} способностью сравнительно
с цинком и потому на практике для
этой цели к расплавленному цинку приба-
вляют селитры, которая весь мышьяк окисля-
ет в мышьяковую кислоту, легче отделяемую
от Zn. Металлический цинк имеет си-
небело-блужий цвет, кристаллический ус-
лою; при обыкновенной температуре он
хрупок, но нагретый до 130° он становится
мягким и тягучим, так что его
можно ковать и прокатывать через ва-
лы; при повышении температуры ковкость
его уменьшается, так что при 200° он
становится настолько хрупким, что его
можно истолочь в порошок. Уг. вес его = 6,9;
он плавится при 433° и кипит при 1050° ;
парь его воспламеняется на воздухе и со-

растворяется, вступает в реакцию с щелочными металлами в окисел цинка. — Как вращающийся так и суровой воздуха мало двойствуют на цинке и окисляются его только с поверхности и полурастворяясь окисел предохраняет его от дальнейшего окисления; он находит поэтому большое применение в форме листов для различных покрытий, его употребляют также для покрытия желтых листов защитным слоем; такое, покрытое цинком, железо называется цинкованным металлом. — Цинк легко растворяется в разбавленных кислотах, выделяя водород; он входит в состав многих сплавов, как например: латуни, нейзильбера, магнака и т.д. В кислороде цинк дает одну степень окисления — окисел.

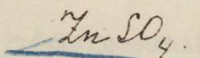
Окисел цинка.



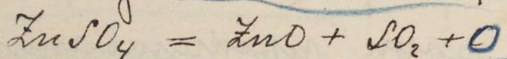
Получается сжиганием цинка на воздухе или же при прокалывании гидроксида Zn(OH)_2 , получаемая при осаждении солей цинка щелочами. Окисел цинка представляет белый аморфный порошок, который при нагревании плавится, но при

окисления сего принимает первоначаль-
ный цвет. Окисл. цинка употребляют,
как белая краска, под именем цинко-
вого белила, вместо свинцового, испыты-
вающего на воздухе, содержащий сурового-
род. Но ZnO обладает плотн. кроющей
способностью и тем уступает свинцо-
вому белилу, отличающемуся идеальной
кроющей способностью.

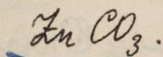
Синтетический цинк.



Известен под названием белого или
цинкового купороса, получается как побоч-
ный продукт при добывании водорода.
В воде хорошо растворяется и кристалли-
зуется в безцветные кристаллы с 7
частичами воды, изоморфные с горю-
чью, и подобно ей, способна легко отда-
вать в част. воды. При нагревании раз-
лагается с выделением кислорода:



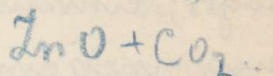
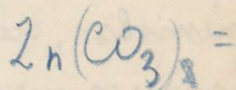
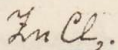
Углекислый цинк.



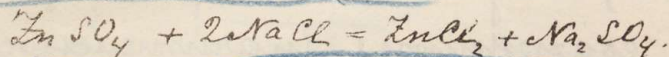
В природе образует цинковый мрамор;
из раствора цинковых солей углекислый

сими щелочей образуют основную соль в
виде белой аморфной осадка, причем
часть углекислоты выделяется.

Хлористый цинк.



Образуется при сгорании цинка в хлоре
в виде белой аморфной массы, которая
устойчива при красноватом жару.
Он растворяется на воздухе, легко раство-
ряется в воде. Это соединение получается
также при растворении цинка в соляной ки-
слоте или при перегонке смеси сернокисла-
го цинка и хлористого натрия:



Вследствие большой гигроскопичности ZnCl_2
создает сильный обезвоживающий сред-
ство, отнимающий даже химически присо-
единенную воду; им пропитывают де-
рево для предохранения его от гниения.
Концентрированные растворы хлористого цинка филь-
троваться нельзя, так как он разлагает
фильтр. Если концентрированный раствор
хлористого цинка смешать в равных
количествах с окисью цинка, то полу-
чается основная соль, обладающая большой

твердость и износная прочность на
практике, как замазка для склеивания пред-
метов, наплавленных для плавания в
воду; спеченная с толченым стеклом
она представляет весьма твердый цемент.

Кадмий

Cd = 112.

Кадмий химически взаимодействует вытесняет
из цинка и содержится в незначи-
тельном количестве в большей части цинко-
вых руд. Так как кадмий кипит при
180°, т.е. гораздо ниже цинка, то в первич-
ных порциях, получающихся при перегонке цинка,
всегда содержится значительное количество
кадмия — до 5%. Кадмий представляет белый,
блестящий, ковкий металл, кипящий уд. втес
8,67 и плавящийся при 315°; он легче цинка,
легко вытягивается в проволоку и листы.
Во всех отношениях он менее энергичен,
чем цинк; так — он с трудом рас-
лагает воду, и то только при сильном
накаливании. Даже на кислоты он дей-
ствует медленно, но все же выделяет во-
дород. Накаленный на воздухе, он го-
рит блестящим пламенем, образуя окис

кадмиз CdO , бурого цвета. - Все сати кад-
миз беловатые (если не считать сортимента
кадмиз, который желтого цвета), сходны
с саями цинка, но не похожи с ними
наприморь, сортимент кадмиз белого
цвета, кристаллизуется с 4 част. воды, пер-
ду идет как сортимент цинка - с $7 H_2O$.

Сортимент кадмиз.

CdS

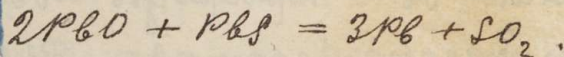
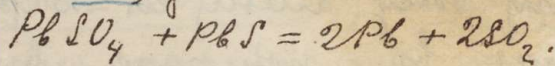
Сортимент кадмиз желтого цвета, упо-
требуется как краска.

Свинець.

$Pb = 206$

Свинець приближается по своим свойст-
вам ко 2^й группе и ближе к висмуту по
атомному весу. Число ат - 82. Он наше
встречается в природе в виде руды
свинцовая Зинка состава PbS , из кото-
рой и получается в металлическом виде
или простым обжиганием в отража-
тельном печи и самым восстановле-
нием углем или желе восстановлением же-
лезом, примен в построении судов по-
лучается сортимент желтого и свинець, эко-
логичный на дну пери кадр плакати. В

последнее время вводится все более и более новый способ обработки свинцового блеска, так называемый английский способ, который состоит в следующем: руду обжигают, при доступе воздуха, но не вполне, а только до определенной степени, устанавливаемой опытом. При этом часть окислительного свинца, вполне лишенная свинца, превращается в окись (PbO), часть же, присоединившая кислород, дает соответствующую соль свинца $PbSO_4$, и наконец, часть остается нетронутой, в виде PbS . Собирают всю массу сортом не перемешивают и нагревают уже без доступа воздуха в закрытом сосуде. При этом как $PbSO_4$, так и PbO реагируют с PbS , давая металлический свинец:



Металлический свинец представляет металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Он весьма мягок и ковек и может быть прокатан в листы и вытянут в проволоку, но такая проволока мало сопротивляется разрыву; удельный вес свинца 11,4, точка плавления 325° .

В сухом воздухе мало изменяется, но во влажном покрывается тонким слоем окиси свинца, переходящей потом в окись, дающую гидрат окиси и наконец, поглощая углекислоту воздуха, взоимый имеет углекислого свинца. В чистой не содержащей воздуха, воды он окисляется, образуя водную окись свинца, которая отчасти растворима в воде. Если вода содержит аммиачный или азотнокислый соли, то свинец еще легче растворяется; наоборот, если вода содержит сернокислый соли или углекислый (жесткая вода), то свинец менее растворим, так как покрывается тонким слоем углекислой или сернокислой солей свинца, который и предохраняет металл от дальнейшего окисления. Из всего этого видно, что свинец не представляет идеального металла для водопроводных труб, тем более, что как он сам, так и соединения его отличающиеся ядовитостью. Слабая соляная и серная кислоты не растворяют свинца, а вотная же кислота растворяет его легко, точно также и крепкая серная кислота, требующая од-

нако, въ которомъ нагрѣванія. — Въ кислородѣ свинецъ даетъ нѣсколько степеней окисленія, именно закисъ Pb_2O , окисъ PbO , перекисъ PbO_2 и промежуточную между окисью и перекисью Pb_3O_4 , которую рассматриваемъ какъ соединеніе окиси съ перекисью $2PbO \cdot PbO_2$, что оправдывается тѣмъ, что при раствореніи въ азотной кислотѣ она даетъ соль окиси и перекиси. — По Менделѣвской системѣ свинецъ относится къ группѣ цинкова, т. е. элементовъ четырехъ эквивалентныхъ, и двойствительно свинецъ таковымъ является въ одномъ органическомъ соединеніи $Pb(CH_3)_4$, а также и въ перекиси PbO_2 , но большинство солей свинца соответствуетъ окиси, въ которой онъ является двухъ эквивалентнымъ.

Закисъ свинца.



Мало извѣстна вещество, являющееся въ видѣ сѣраго порошка на металлическомъ свинцѣ при окисленіи его на воздухѣ; чистая закисъ получается въ видѣ сѣраго ~~порошка~~ ~~порошка~~ на металлическомъ свинцѣ при прокалываніи нитратомъ свинцовой соли; она растворяется въ кисло-

массъ съ выдѣленіемъ металлическаго свинца
Окисъ свинца.

PbO.

Получается при прокаливаніи свинца на воздухѣ въ видѣ темнозеленаго порошка; она стекловидна, расплавленная окисъ при охлажденіи застываетъ въ красновато-зеленую чешуйчато-кристаллическую массу, называемую свинцовымъ лѣтомъ, который применяется преимущественно для полученія свинцовыхъ солей, а также при варкѣ выжигающихъ массъ. Она растворяется въ кислотѣ щелочахъ. При дѣйствіи щелочи на свинецъ сначала осаждается основная соль, которая при дальнѣйшемъ примѣнаніи щелочи переходитъ въ шлатъ бѣлаго цвѣта, растворимый въ избыткѣ щелочи. Въ водѣ онъ несколько растворимъ, при прокаливаніи легко отдаетъ шлатную воду, превращаясь въ окисъ.

Сурикъ.

Pb₃O₄

Получается при нагрѣваніи лѣта до 400° при доступѣ воздуха и представляетъ собою порошковатое красное тѣло, употребля-

щеется какая краска; иттиениемъ съ другой
получается легко вымывающаяся краска. При
дѣйствіи соляной кислоты на сурьму выдѣ-
ляется хлоръ, отъ азотной же кислоты об-
разуется растворимая азотносвинцовая соль
и осаждается перекись свинца.

Перекись свинца.



Бѣлое порошковатое тѣло, нераствори-
мое въ воду, легко отдающее кислородъ;
переходъ въ болѣе положительное окисное со-
единеніе; такъ, напримеръ, струя свобод-
ного, пущенная на перекись свинца, легко за-
горается на счетъ кислорода перекиси.

Самъ свинецъ, какъ мы уже говорили, иттиуютъ
большое сходство съ солями литаловъ 2^{ой}
группы, въ особенности съ солями барія.

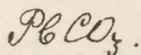
Сходство это заключается въ некоторой
растворимости гидроксида, а также въ ра-
створимости другихъ солей; такъ, азотно-
кислая и хлористая соль растворимы
въ водѣ, а серноокислая, углекислая и хро-
мовокислая — нерастворимы.

Азотнокислый свинецъ. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Получается раствореніемъ свинцового ме-

та в азотной кислоте; кристаллизуется в безводной правильной октаэдрической форме. При нагревании он разлагается на окись свинца, азотноватый ангидрид и кислород; растворим в воде.

Углекислый свинец.



Встречается в природе под названием свинцового шпата. Шпатом свинцовой руды. Если действовать углекислым щелочом на азотносвинцовую соль, то получается белый осадок основной свинцовой соли, состав которой — $Pb(NO)_2 + 2PbCO_3$. Это соединение, известное под названием свинцовых белил, имеет большое практическое применение. На практике свинцовые белила приготовляются двумя способами: новым — французским и старым — голландским. Для приготовления белил по первому способу действуют на раствор основной углекислосвинцовой соли, приготовленной при действии окиси свинца на раствор углекислосвинцовой соли $Pb(C_2O_4)_2$, углекислым газом при кипении. Голландский способ состоит в следующем: свернутые в

тришки свинцовые листы помещаются в горшки, в которые налита негашеная известь; несколько сотен таких горшков рас- полагается таким образом, что ряд гор- шков ставится на подстилку из навоза, по- крываются досками, на доски опять кла- дут подстилку из навоза, на которую ставятся опять новые ряды горшков и про- должаются таким образом, пока не напол- нится все здание. При этом способе образует- ся сначала действие кислорода и углекис- лоты, основная углекислосвинцовая соль, кото- рая при действии углекислоты, разбивающей- ся при этом органических остатков, пре- вращается в свинцовую бобылку, так что по истечении некоторого периода времени все свинцовые листы превращаются в бобылку. Свинцовая бобылка обладает большою кро- шкою способностью, состоящего в том, что она способна ложиться ровным, тонким не- прозрачным слоем по большой поверхности.

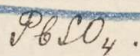
Хромовокислый свинец.

Рввв.

Получается в виде зеленой осадки при взаимодействии хромовокислого калия с какой

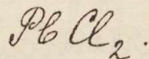
нитрат растворимую солью свинца; на практике эта соль употребляется как офес-тальная краска. Если $Pb\text{Cl}_2$ обработать раство-ром щелочей, то он может принять различные оттенки — от бледноофес-тальной до красной.

Свинцовый свинец.



Встречается в природе в виде минерала анимеса; искусственно получается в виде белого кристаллического осадка при действии свинцовой кислоты на раствор свинцовых солей; он не растворяется в во-де, но растворим в аммиачных солях, особенно хорошо в виннокислоте аммоний.

Хлористый свинец.



Получается в осадок в виде мелкого, блестящего, белого луновидного кристаллов, при смешении раствора хлористого лити-ма с соляной кислотой с раствором свинцовой соли. В холодной воде он почти не растворим, но в горячей растворяется. При нагревании плавится и растворяется в розо-вую массу.

Югистый свинецъ.

PbZ.

Осаждается въ солотнотозревшихъ кристал-
лическихъ теченияхъ при сдвигеніи горячихъ
растворовъ югистаго калия и азотносвинцовой
сол.

Суринистый свинецъ.

PbS.

Встрѣчается въ природѣ въ видѣ руды, на-
зываемой свинцовымъ блескомъ; неискусственно
получается осажденіемъ сурового раствора ис-
растворовъ свинцовыхъ солей и представляется
чернымъ осадкомъ.

Олово

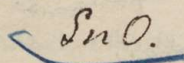
Sn = 118.

Олово известно уже съ древнѣйшихъ вре-
менъ: это третій металлъ, послѣ меди и
железа, известный человеку; хотя оно и не
встрѣчается въ природѣ въ чистомъ видѣ,
но руды его находятся въ массахъ только въ
несколькихъ мѣстахъ: въ Сентъ-Индіи, Корнвал-
лѣ и въ Рудныхъ горахъ Боксита. Главнѣ-
йшій оловянный рудникъ индійскій, такъ
какъ не содержитъ примѣси, какъ въ
италийскомъ. Что же касается англійскаго, то оно

качествами своими занимает среднее мѣ-
сто между индійскими и китайскими. Олово
встрѣчается въ природѣ почти исключительно
въ видѣ окиси, оловяннаго камня SnO_2 .
Металлическое олово получается восстановле-
ніемъ олова оловяннаго камня углемъ и очищается
переплавкой. Олово обладаетъ свойствами, какъ
серебро, цинкъ; оно мягко, тепло и легко
выковывается въ весьма тонкіе листы, но
судопленіе его не велико; ковкость его увеличи-
вается до 100° , при дальнѣйшемъ же пови-
шеніи температуры она уменьшается, и
при 200° олово становится хрупкимъ; въ
последнее время замѣчено, что оно не вы-
держиваетъ сильныхъ морозовъ, раскалываясь
на мелкие кусочки. Уд. вѣсъ олова = 7,3;
плавится оно около 238° . Наложки олова при
стѣганіи издаютъ особый трескъ, происхо-
дящій отъ его кристаллическаго строенія.
При обыкновенной температурѣ оно не окис-
ляется ни въ сухомъ, ни во влажномъ воз-
духѣ; воду оно не разлагаетъ ни при какой
температурѣ и такъ какъ его соединенія не
ядовиты, то оно употребляется для луженія де-
шевой и плохой посуды. Желѣзные листы,

покрытые оловом, носят название зреетт, которая применяется в термике. Своем олово покрывают трубки перегонных аппаратов; вода, перегонная в таких аппаратах, отличается большей чистотой, не имеет при перегонке в стеклянных сосудах. — Из кислот на олово энергично действует только азотная кислота; серная кислота, лишь при нагревании выделяет сернистый газ; соляная же, только сильно действующая, растворяет олово, выделяя водород. Олово растворяется также в щелочах с выделением водорода и образующихся при этом соединений называют станами. Олово представляет интерес, как промежуточный элемент между металлами и металлоидами. В кислороде олово дает две степени окисления: закись SnO и окись SnO_2 ; в высшей степени оно является двухвалентным, а в окиси — четырехвалентным.

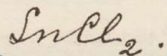
Закись олова.



При осаждении углекислыми щелочами солей закиси олова, образуется белый осадок

док: гидрата закиси, $\text{Sn}(\text{HO})_2$, при этом вы-
двигается уксусная кислота; он растворим в це-
лочах, но не растворим в аммиаке. Если
кипятить водную закись олова, то она, те-
ряя воду, превращается в безводную закись SnO ,
которая при доступе воздуха легко окисляет-
ся в окись.

Хлористое олово.



Получается при горении равновесного мо-
роводорода на металлическое олово. Оно пред-
ставляет собой кристаллическое лучшее
вещество, растворимое в воде и употребляю-
щееся под именем оловянного в кра-
сильной промышленности, как промывка. Оно
имеет стремление окисляться в окисное
соединение и поэтому употребляется как вос-
становитель. Из раствора HgCl_2 оловянное
олово выделяет сперва Hg_2Cl_2 , а затем и мета-
ллическую ртуть.

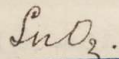
Сернистое олово.



Получается при осаждении солей закиси
олова сероводородом в виде бурых осадка,
нерастворимого в безводном сернистом

аммоний, но растворимая в щелочах свертываемая аммоний, вследствие образования двусторонней соли SnO_2 , которое растворимо.

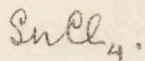
Оксид олова.



Встречается в природе в виде оловянного камня образуется при прокаливании олова на воздухе до высокой температуры, а также при действии на олово крепкой азотной кислоты, но в последнем случае получается гидрат, который при нагревании дает безводную окись. Она не растворима ни в воде, ни в кислотах, но растворима в щелочах ее образование ^{солей} наприм. K_2SnO_3 . При окислении олова азотной кислотой получается белый аморфный порошок гидрата $\text{Sn}(\text{HO})_4$, носящий название метаоловянной кислоты, нерастворимый в воде и кислотах; кроме метаоловянной кислоты существует еще изомерное соединение — обыкновенная оловянная кислота, получаемая при приливании аммиака к хлористому олову. Эти кислоты легко переходят одна в другую, именно: в присутствии щелочей метаоловянная пере-

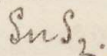
ходит в обыкновенную, при действии же
кислот становится обратный переход.

Хлорное олово.



Получается в безводном состоянии при
действии газообразного хлора на нагретое
олово и представляет безводную жидкость,
кипящую при 120° , легко перегоняющуюся; та-
кая жидкость дымит на воздухе, в след-
ствие образования кристаллического обра-
та, состава $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Одусурнистое олово.



Выделяется в виде желтого осадка, при
действии сероводорода на сам окиси оло-
ва; суспензия турбидно оно получается при на-
гревании смеси основной амальгамы с
сернистым цветом и напаянием в ви-
де Солонисто-желтого кристаллического
материала и называется сульфидным соло-
ном, употребляющимся по причине соло-
нистой цвета для бронирования. Ртуть
и напаяние применяются для предупре-
ждения образования одусурнистого олова.
— Кроме вышеупомянутого применения метал-

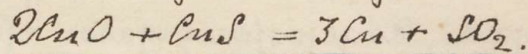
мисекое слово употребляется еще для легкого приноса и какъ составная часть входитъ во многие лежонмавне сплавы.

Медь.

Cu = 65.

По малой земной медь при-
близжается къ благороднымъ металламъ и, по-
добно имъ, встречается въ самородномъ ви-
ду. Она принадлежитъ къ числу немногихъ
металловъ, известныхъ уже съ давнихъ вре-
менъ въ металлическомъ виду; ее знали въ
широкой древности, раньше железа и упо-
требляли въ особенности въ сплавахъ съ дру-
гими металлами, для изготовления оружія
и домашнихъ предметовъ. Это понятно, пото-
му что, какъ мы сказали, медь встречается
въ самородномъ состояніи, а изъ неко-
торыхъ другихъ природныхъ соединений
легко выделяется. Наиболее распространенной
рудой является медный колчеданъ $Cu_2S + Fe_2S_3$,
медный блескъ — соества Cu_2S , малахитъ —
 $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ и наконецъ красная медная
руда Cu_2O . Добываніе меди изъ кислород-
ныхъ соединений весьма несложно: руды
сплавляютъ съ углемъ при чемъ медь вос-

становляется и вытравливается; более сложна обработка сгоревших соединений. Уменьшенные фуды стараются обжигать на воздухе, причем часть сгоревшей массы окисляется в окисл. массу. Массу затем сжигают с песком, кремнеземистым шлаком и углем, и сильно прокаливают. Масса сгоревшей ^{массы} превращается в окисл. ^{массу} ~~фуды~~, которая с кремнеземистым соединением образует шлаки. Операцию эту повторяют несколько раз и получают так называемый купферштейн - смесь окиси меди с сгоревшей массой. Полученный купферштейн многократно обжигают и прокаливают; при этом образующаяся окисл. масса вступает во взаимодействие с сгоревшей массой по уравнению:



Вытравленная масса для восстановления сжигается в ней окисл. массу, еще сплавляется с углем. Для получения совершенно чистой меди окисл. массу восстанавливают нагреванием в струе водорода или же разлагают раствор сурьмокислотной меди калийным током.

Металлическая мода обладает особенным
краснымъ цвѣтомъ, отличающимъ ее отъ
другихъ металловъ; она очень тонка и вяз-
ка, такъ что изъ нея можно получить
очень тонкіе листы и вытягивать проволо-
ку, очень прочную на разрывъ. Велѣдствіе
сильной вязкости обработка моды мати-
комъ становится очень затруднительной,
такъ какъ матилокъ сильно ее сатраивает-
ся. Уд. вѣсъ моды приблизительно равенъ
9; плавится она при 1075°C ; въ расплавлен-
номъ видѣ она поглощаетъ кислородъ, ко-
торый при остываніи выдѣляется, такъ
что въ ее массу образуются пузырьки.
Въ обыкновенномъ воздухѣ мода покрывает-
ся бурнымъ слоемъ окисловъ или селеномъ сло-
емъ солей, зависящимъ отъ дѣйствія влаже-
наго воздуха, содержащаго углекислый ам-
моніакъ. Если такое дѣйствіе будетъ про-
должаться долгое время, то мода покры-
вается толстымъ слоемъ углекислой соли,
или такъ называемою нейтральной селеною.
Зависитъ это оттого, что мода, почти
не способная окисляться сама по себѣ, въ
присутствіи воды и кислорода, даже очень сла-

бисер, как угликислота воздуха, поглощает кислород воздуха и образует соль. При накалывании шпатель соединяется с кислородом воздуха, при этом покрывается тонким слоем окислов, при этом наблюдается оптическое явление, известное под названием „излома тонких пластин“.

Воду еще шпатель не разлагает и не выделяет из нее водорода не только при обыкновенной температуре, но и при высокой. Легче всего шпатель растворяется в азотной кислоте при этом выделяется NO. Серная кислота ни слабая ни крепкая при обыкновенной температуре не действуют; при нагревании еще лишь крепкая, но при этом выделяется сернистый газ. Соляная кислота при отсутствии воздуха вообще не действует на шпатель ни на холоду, ни при нагревании; при доступе же воздуха она растворяет его. Аммиак в этих условиях так же растворяет шпатель. Чистая шпатель на практике употребляется редко, вследствие трудности обработки, а преимущественно в виде сплавов. Обыкновенная латунь или желтая шпатель состоит из 2 част. меди и 1 части

цинка; она тверже чугуна и обработка ее легче. Бронза содержит медь и олово; она имеет огромное практическое применение и обладает различными свойствами и различными физическими свойствами, смотря по относительному содержанию олова и меди; при избытке меди получается сплав желтого цвета, и медь в олове придает меди столь значительную твердость и упругость, что сплав, содержащий 78 ч. меди и около 22 ч. олова, применяется для отливки колоколов. Подобные же сплавы идут на отливку артиллерийских орудий; для отливки статуй, а так же различные большие и малые предметы роскоши, употребляются сплавы, содержащие цинк, олово и медь и носящие название латуни.

Кислородные соединения меди.

В кислороде медь дает две степени окисления: закись Cu_2O и окись CuO ; из них самой прочной является окись, с которой мы и начнем.

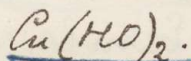
Окись меди.

CuO .

Получается в виде черного порошка при

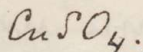
накапливание воды на воздухе или при нагревании азотно-водной сол.; она не разлагается ни при какой температуре, но легко отдает кислород при нагревании с твёрдыми легко окисляющимися, поэтому и употребляется для анализа умеренных соединений (органический анализ).

Гидрат окиси меди.



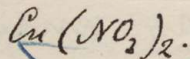
Если к раствору медной соли прибавить раствор водной сол., то получается голубой осадок гидрата окиси $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при нагревании легко распадается на воду и окись меди, и потому при кипячении желтеет чернеет; если же к раствору сол. окиси прибавить водную соль, то образуется основная соль; гидрат окиси нерастворим в щелочах, но легко растворяется в аммиаке, при этом образуется синий раствор, обладающий свойствами растворять клетчатку (Швейцеров реактив). Если в растворах солей присутствует органическое вещество, например винная кислота, виноградный сахар и т.п., то осадения не происходит, а образуется синий раствор.

Сурьнокислая соль.



Получается растворением подошного сурьмы в сурьмной кислоте и называется подошным сурьмосолю; она хорошо кристаллизуется в больших голубых кристаллах триклинической системы с 5 част. воды, но изоморфна с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, почему кристаллизацией не отделяется. Если в раствор подошного сурьмосоля прибавить избыток аммиака, то кристаллы принимают беловатый темно-голубой цвет — из нее, по прибавлении спирта, осаждаются темно-голубые кристаллы сурьмы-аммония, состава $\text{SbSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые при нагревании теряют часть аммиака и воду, превращаясь в вещество состава $\text{SbSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Все соли подошного соединения, и применяется, что они содержат сложный радикал $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_2} - \text{SbSO}_4$, в котором, как бы два атома водорода двух частей аммония (NH_4) замещены подошью.

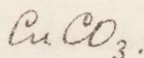
Азотно-кислая соль.



Получается растворением окиси или металлической сурьмы в азотной кислоте. Она

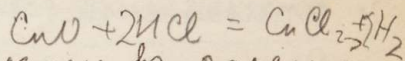
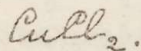
кристаллизуется с 3 част. воды в больших
ярких кристаллах, легко растворимых
в воде и разлагающихся на водород.

Углекислая соль.



При осаждении углекислыми щелочами рас-
творов солей окиси меди получается осно-
вная соль состава $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, так как сред-
няя соль неизвестна. Это же соединение встре-
чается в природе под именем мала-
хита. Другая основная соль, встречаю-
щаяся в природе, имеет состав
 $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ и известна под названием
малахитовая лазурь; употребляется как краска.

Хлористая соль.



Получается растворением окиси в соляной
кислоте; она растворима в воде и при на-
гревании раствора дает изумрудно-зе-
леные кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые при
нагревании теряют воду и превращаю-
тся в безводную хлористую медь — желтое
мелкое вещество.

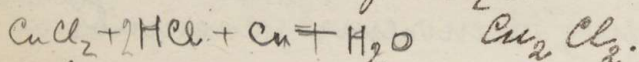
Оксид меди. Cu_2O

Встречается в природе в виде красной

мелкой руды; неусловенно зде можно по-
лучить из окисных елей в присутст-
вii легко окисляющихся органических веществ,
как глюкозы и целюлы, ферментами че-
го и является окисление таковы. тогда в ви-
де свѣтло-красная порошка, нерастворимая
в воде, но растворимая в сильной кислоте.

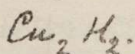
Соль таких тогда зидовиты, но на возду-
хѣ быстро окрашиваются в зеленый или голу-
бой цвѣтъ вследствие окисления.

Полухлористая медь.

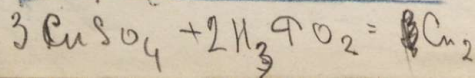


При направлении раствора хлорной меди
 CuCl_2 , с сильной кислотой неводной медью
получается бурая кристаллы, из которой по
прибавленii воды оседает полухлористая медь.
Она не растворяется в воде, но растворима
в сильной кислоте и аммиакѣ, причемъ в
последнемъ случаѣ способна растворять СО
(окись углерода) и C_2H_2 (ацетилен).

Водородистая медь.



Получается в виде зелено-бѣлаго осадка,
при действии на направленный раствор поднято
кислорода оросфорноватистой кислоты (H_3PO_2);

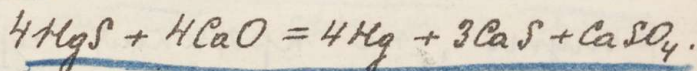


она имеет стремление окислиться.

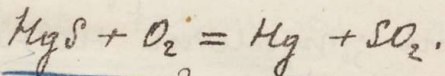
Ртуть.

$$\text{Hg} = 200.$$

В природе в металлическом виде встречается редко, иногда в виде амальгамы, чаще всего в соединении с серой, такъ называемой киновари HgS . - Ртутные руды перерабатываются в металлическую ртуть сложными образом: HgS сводят с окисью кальция (CaO) и подвергают прокаливанию; тогда получается ртуть, сернистый кальций и серно-известковая соль:



Или же HgS окисляют в пламенной печи, причем сера окисляется в сернистый ангидрид, а пары ртути выделяются в каменную камеру:



Ртуть — серебристо-белого цвета; уд. вес ее = 13,6; при -40° ртуть застывает и превращается в кристаллический металл и ковкий металл с уд. весом = 14,4. Ртуть кипит при 360° , но медленно испаривается и при обыкновенной температуре; пары ее безвредны, и плотность их по отношению

къ водороду = 100, следовательно, частица ея
состоитъ изъ одного атома. Чистая ртуть
при обыкновенной температурѣ не измѣняет-
ся ни на сухомъ, ни на влажностъ воздуха;
нагрѣтая же до температуры кипенія
она соединяется съ кислородомъ и постепенно пре-
вращается въ красную окись. Она прямо соединяет-
ся съ хлоромъ, бромомъ, йодомъ и серой. Атом-
ная кислота растворяетъ ртуть на холо-
ду, образуя соль закиси ртути, при нагрѣ-
ваніи же ея въ избытокъ получается соль окси-
си. Слабая серная кислота не дѣйствуетъ
на ртуть, но крепкая при нагрѣваніи
растворяетъ ее съ выдѣленіемъ SO_2 (сернистый
ангидридъ). Соляная кислота безъ доступа
воздуха также не дѣйствуетъ на ртуть,
но въ присутствіи воздуха она даетъ ки-
слотную ртуть; щелочи на нее не дѣйст-
вуютъ. — Обширное применение ртути
закладывается въ употребленіи ея при из-
влеченіи изъ рудъ золота и серебра. Край-
него она употребляется для химическихъ
и фармацевтическихъ цѣлей, при золоченіи и при
наважкѣ зеркалъ амальгамною смесью. Ртуть
и соединенія ея ядовиты, производится самосто-

тление, дрожание рук и другие болезненные при-
падки. В кишородах ртуть дает два степени ок-
исения: закись Hg₂O и окись HgO. — Ртуть находя-
щаяся в лабораториях, загрязняется; для очи-
щения ей посыпают так: в стеклянную в
ротку вкладывают булавочная воронка с тон-
ким отверстием и в нее вливают ртуть, ко-
торая, медленно вытекая через отверстие,
оставляет на фильтре грязь. — Ртуть способ-
на растворять другие металлы и образован
металлические растворы. Они носят общее на-
звание спртутных или амальгам. Очевидно,
что явления этого рода сводны с явлениями
растворения солей в воде. Сложные амальгамы
имеют кристаллическое строение. Ртуть непос-
редственно растворяет K, Na, Zn, Cd, Sn, Pb и др.
Co, Ni и Pt дают амальгамы гораздо трудные,
желто жел дают спртутку только при двой-
ствии амальгамы Na на красный раствор со-
лей железа.

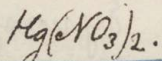
Окись ртути.

HgO.

Получается в виде красного металлического по-
рошка при окислении ртути на воздухе, при
кипячении, а также при осторожном нагрыва-

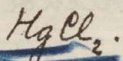
ваніи аморфной соли. Водное камен. выдѣляется изъ солей окиси ртути аморфный порошок, HgO, легче подвергающийся действию реагентовъ, чѣмъ кристаллическій.

Азотнокислая ртуть.



Образуется при нагреваніи ртуты съ избыткомъ азотной кислоты; при выпариваніи растворовъ надъ серной кислотой выдѣляются кристаллы состава $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, расширяющіеся на воздухѣ; при дѣйствіи воды весьма легко разлагается съ образованіемъ основныхъ солей; при нагреваніи азотнокислая ртуть можетъ разлагаться до окиси.

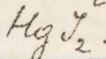
Хлористая ртуть. (сулея).



Приготовляется въ большомъ количествѣ периксовою тѣсною системою сернокислой ртуты съ поваренною солью, причѣмъ она выгоняется въ видѣ белой кристаллической массы; ее можно получить и при нагреваніи ртуты въ хлорѣ. Она растворима въ водѣ и кристаллизуется изъ горячаго насыщеннаго раствора въ длинныя кристаллы ромбической системы; плавится при 265° , а кипитъ при 300° . Сулея — одинъ изъ сильнѣйшихъ металлическихъ ядовъ. Аммиакъ осаждаетъ изъ раство-

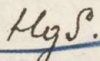
ра ей белый осадок хлористого перхлор-аммония
(H_2NHgCl): $2\text{NH}_3 + \text{HgCl}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{HgCl}$.

Телесная ртуть.



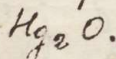
Получается в виде красного кристаллического осадка при сидимивании растворов солей окиси ртути с йодистыми калием и употребляется как краска; она растворяется в избытке КТ с образованием двойной соли.

Сырьевая ртуть.



Встречается в виде киновари и приготавливается в большинстве случаев посредством возгонки такой соли ртути с сырой. Мокрый путь она получается при долговременном подогревании ртути с сырой и редким кам. Сырьеводород осаждаётся из раствора ртутных солей черного аморфного сырьевую ртуть, которая при выгонке получается красного цвета и в кристаллическом виде.

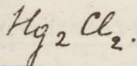
Закись ртути.



Осаждается при гонимии щелочей из растворов солей закиси в виде черного осадка, растворяющегося при гонимии сырой на желтую окись ртути и кристаллическую ртуть. Закись получает-

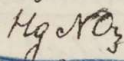
ся при растворении каломен (Hg_2Cl_2) с водный кам.

Полуселенистая ртуть (каломен).



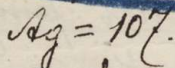
Получается в виде лучистокристаллической массы при возгонке тщательно пестртой смеси сус. с ртутью; чтобы отделить каломель от сус. ее растворяют и отмывают водой, такъ, какъ каломель нерастворима в водѣ.

Азотнортутная соль.



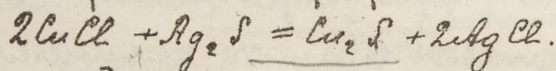
Получается при обработкѣ на солоду избытка ртути азотной кислотой. Она растворима в водѣ, но при нагревании с ея испареніемъ и при про-
должительномъ сохраненіи в растворѣ она ис-
паривается, именно: в растворѣ переходитъ азо-
тная кислота, а в осадокъ, образующійся при этомъ, основная соль. HgNO_3 кристаллизуется в табличкахъ моноклинической системы.

Серебро.



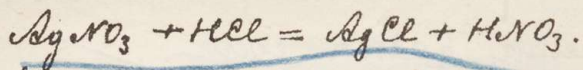
Серебро встрѣчается в природѣ в самород-
номъ состояніи в видѣ разныхъ соединеній, изъ которыхъ наиболѣе распространены — серебряный блескъ Ag_2S и разнообразныя соединенія его с свѣрой, мышь-
якомъ, сурьмой, медью и другими металлами. Рѣже,

амальгамы ртуть улетучивается и остается серебро.
В Мексике и Перу, по недостатку топлива, операцию
окисления серебра производят покрыв ртутью,
переплавляя руды с хлористым натрием и сер-
ной кислотой солью в присутствии воды. Образуется
с полухлористая соль, которая с сернистым
серебром дает хлористое серебро:



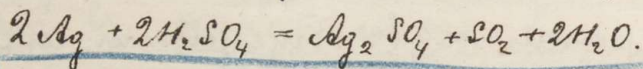
Процесс извлечения серебра из свинцового блеска состоит
из двух операций: сначала из свинцовой руды (по способу, из-
ложенному в статье о свинце) получают метал-
лический свинец. При этом все серебро, содержащееся
в руде, переходит в свинец и может быть
извлекаемо из посредством его выплавки, даже если ко-
личество его не более 0,01%. Металлический сви-
нец затем сплавляют и дают ему медлен-
но окисляться. При окислении выкристалли-
зовывается сначала чистый свинец, а в остат-
ком — остается более легкоплавкий сплав сви-
нца с серебром. Кристаллы чистого свинца выер-
пывают, а со сплавом повторяют операцию,
пока в нем не получится 1% серебра. Обращен-
ный серебряный сплав подвергают сплавлению при
доступе воздуха в пламенистой печи, под ко-
торой состоит из весьма пористой массы,
приготовленной из глины костяной и древесной зо-

ли. Тогда свинец окисляется в окис свинца или свинец, который, будучи легкоплавким, всасывается пористого капилляра; серебро же, неспособное окисляться при накаливании, остается на полу в металлическом состоянии. Встречаемое в аффинитиве серебро никогда не бывает чисто; для получения химически чистого серебра двойное серебро растворяют в азотной кислоте и из получаемой соли осаждают соляной кислотой чистое серебро:



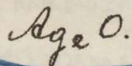
Последнее вещество всасывается разными способами: или ставляя его в чашечке солью, или же перемешивая его водю и цинком, при чем серебро получается в виде темноватого порошка. Серебро представляет чисто-белый, очень блестящий металл, с уд. весом 10,5. Оно довольно мягко, тягуче и кристаллизуется в правильные октаэдры; оно плавится при 954° и превращается в пластичную массу в жидком виде; оно не окисляется и потому принадлежит к благородным металлам; при действии огня оно покрывается слоем окиси. В сплавленном состоянии серебро поглощает 22 объема кислорода, не соединяясь с ним, однако, химически: при остывании кислорода снова выделяется. В хлориде серебро непосредственно соединяется; в сероводороде оно чернеет, покрываясь

Слоемъ чистаго сѣрнистаго серебра. Действіемъ НСl оно покрывается слоемъ хлористаго серебра. При кипяченіи съ крепкою сѣрною кислотою образуется сѣрносеребряная соль и сѣрнистый антидигидъ:



Слабая азотная кислота на холоду растворяетъ серебро. Серебро употребляется въ видѣ сплава съ медью, придающей ему болѣе твёрдость. — Въ кислородѣ оно даётъ три степени окисленій, изъ которыхъ окисъ серебра даётъ соль.

Окисъ серебра.



Выдѣляется изъ раствора азотносеребряной соли вѣдний камъ послѣ нагрѣанія, въ видѣ мелкобучраго, аморфнаго осадка. Она слегка растворима въ водѣ и окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. При накаливаніи до 250° окисъ распадается на серебро и кислородъ; водородомъ окисъ серебра восстанавливается уже при 100° . Гидрата, окиси серебра не существуетъ. Если растворъ свѣтлоосажденной окиси серебра выпарить въ крепкомъ аммиакѣ, то выйдутся черные кристаллы состава $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, которые въ сухомъ состояніи при малѣйшемъ прикосновеніи весьма сильно взрываются.

Захись серебра.

Ag₂O.

или квадратная окись — получается накоплением
типно-серебряной соли; это есть черный, весьма
непрочный порошок, который легко разлагается на
окись и серебро.

Перекись серебра.

Ag₂O₂.

Образуется, если пропускать озон через серебро или
окись его; или же при разложении раствора азотно
серебряной соли гальваническим током. Она образует
черные блестящие октаэдры и разлагается при 100° на O и Ag.

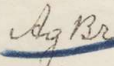
Хлористое серебро.

AgCl.

Въ природномъ состоянии образуетъ роговое се
ребро, кристаллизующееся въ правильные октаэдры.
Въ видъ белого, аморфного твороженистого осадка оно
вызывается изъ растворовъ серебряныхъ солей, дей-
ствием HCl или растворимыхъ хлористыхъ ме
талловъ. Осадокъ плавится при 450° въ жидкость, за-
стывающую въ роговидную массу. Хлористое се
ребро не растворяется въ кислотахъ; оно незначи-
тельно растворимо въ растворе хлористого натрия
и весьма легко растворяется въ аммиаке, въ еине
родистомъ калии и въ сверноватомъ натріевой
соли. Изъ аммиачнаго раствора оно кристаллизует-
ся большими правильными октаэдрами. Сухое хлор-

ричное серебро пополам с 10% аммиачного газа, образует с ним соединение $2AgCl \cdot NH_3$, которое уже при 38° теряет весь аммиак.

Бромистое серебро.



Осаждается бромисто-водородной кислотой из растворимых бромистых металлов в виде желтоватого осадка, вполне переходящего на хлористое серебро; оно только труднее растворяется в аммиаке. При напылении в струю хлора оно превращается в хлористое серебро.

Иодистое серебро.

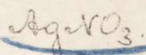


Желтого цвета и нерастворимо в аммиаке. Будучи раставлено, оно сначала растворяется в правильные кристаллы, которые постепенно превращаются в гексагональные; если их нагреть до 146° , то они мгновенно превращаются в правильные.

Как и иодистое, так и бромистое и селенистое серебро действуют солнечная световая, а также другие химически действующие лучи, весьма скоро окрасивается, сначала в фиолетовый, а затем в черный цвет, причем обратно образуется соединение Ag_2X . В таком измененном состоянии эти вещества обладают способностью фиксировать в себе металлическое серебро в незначительном состоянии — на этом основано применение их в

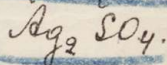
фотографин.

Аммонсеребряная соль.



Получается растворением серебра в исключительно разведенной азотной кислоте, кристаллизуется из водного раствора большими ромбическими таблицами, изоморфными с калиевой селитрой (KNO_3). Растворы нельзя среднюю реакцию, они отнимаются от растворов солей большинства других металлов, нельзя кислую реакцию. Она плавится при 218° и засти- вается в беловатую кристаллическую массу. Вполнѣ не- такая соль действием света не изменяется, обыкновенно же она солнечным светом чернеет, восстанавливается в металлическое серебро. Восстановление происходит так- же действием органических веществ, а поэтому Ag_2NO_3 служит в медицине для прижигания ран; для этой цели она обыкновенно употребляется, отливая в палочки и называется асептич. камнем или лентасом. При растворении горячего серебра получается аммонсеребряная соль и аммонитовая. Для разделения их сплавляют смесь при температуре темнокрасна- го каления, при чем поздняя соль разлагается на окисл азота, а серебряная остается неизменной.

Сурносеребряная соль.



Получается растворением серебра в горячей сурной кислоте; трудно растворима в воде; образует неболь-

и е рабнческне крнштаны.

Сверженное серебро.

Ag_2S .

В природном состоянии образует серебряный блеск, кристаллизуется правильными октаэдрами, окрашенным в чёрный цвет. Осаждаясь серебряную соль сероводородом, её получают в виде чёрного аморфного осадка. При осторожном нагревании на воздухе, оно переходит в Ag_2SO_4 . Оно не растворяемо в воде, аммиаке и довольно трудно в азотной кислоте.

Золото.

$\text{Au} = 196$.

Золото встречается в природе почти исключительно в металлическом состоянии, вкрапленным в некоторые кварцевые горные породы. Раздроблением и размыванием их и образуются золотосодержащие осадки или россыпи. В небольшом количестве золото встречается в песках почти всех форм; в соединении с железом образует минералы слюда. Иногда золото встречается почти во всех осадочных породах и во многих свинцовых рудах. Добывание золота производится промыванием мелькой водой раздробленных кварцевых пород, при чём песок частицы уносятся, а крупинки золота остаются на месте. Самородное золото почти всегда содержит Ag, а иногда и Cu, и Pb. Для отделения Ag,

металлы объективно отличаются от азотной или красной H_2SO_4 , причем Au растворяется, а Ag остается неизменяемым. Растворение Au серного кислотного только тогда бывает полное, когда Au преобладает в сплаве; чаще имеет Au остается при золоте. Поэтому к бедным серебром сплавам приплавляют столько серебра, чтобы оно составляло около 0,75 по весу сплава. От Cu и Pb золото отделяется извешиванием приплавом. Чистое Ag мало, имеет яркосеребристый цвет с уд. в. 19,32. Из всех металлов оно наименее ковко и мягче; тонкие золотые листочки просвечивают зеленым цветом. Оно плавится около 1035° . Действие кислорода не изменяется; кислоты также не действуют; только с красной HCl и HNO_3 растворяется золото с образованием $AgCl_3$; также действует и свободный Cl . Из этих растворов Ag выделяется почти всеми металлами и весьма многими восстановляющими веществами в виде мелкодурного порошка или кристаллических злееток. По величине атомная масса Ag принадлежит к группе Cu и Au ; с другой стороны оно составляет переход от Pt к Hg . Таким двойным отношением до значительной степени определяется его характер. Подобно Cu и Au золото образует соединения типа Ag_2X , называемые закисными. Крайне этого оно дает еще окисное соединение Ag_2X_3 , для

оно является трехквивалентным кислотным;
гидроксид золота $Au(OH)_3$ образует соли только с основаниями.

Одноклористое золото.

$AuCl$.

Образуется нагреванием треххлористого золота до 180° , представляется белым, нерастворимым в воде порошком. При нагревании оно распадается на Au и Cl_2 ; при кипении с водой разлагается на $AuCl_3$ и Au_2 .

Закись золота.

AuO .

Получается при горении KNO на $AuCl$ в виде
орехового порошка; при 250° разлагается на Au и O .

Хлорное золото.

$AuCl_3$.

или треххлористое, образуется при растворении
 Au в царской водке, или уже прямо действием Au на Cl_2 .
При нормальном растворе оно получается в виде красно-бурой кристаллической массы, растворяющейся в воде. Оно легко растворяется в спирте и эфире. $AuCl_3$ образует со многими хлористыми металлами двойные, скорее кристаллизующиеся соли, например $AuCl_3 + iNH_4Cl + H_2O$. Если раствор $AuCl_3$ нагревать с окисью марганца, то получается бурый осадок, из которого красная азотная кислота извлекает всю марганцову, оставляя окис золота Au_2O_3 , которая уже при 250° разлагается на O и Au . Если полученный таким образом (т.е. окисью марганца) осадок обработать не красной, но разведенной

кислотой, но остается гидрат окиси золота, $\text{Au}(\text{HO})_3$, в виде оранжево-красного порошка. Как окись, так и гидрат не растворимы в воде и кислотах, но, обладая кислотными свойствами, с водными щелочами дают растворимые соли, поэтому гидрат окиси золота называют золотой кислотой. Соли этой кислоты называются ауратами.

Платина

$\text{Pt} = 194$.

Кованная платина имеет серебристо-белый цвет с уд. весом = 21,4. Она весьма ковкая, тягуча и дает тонкие листы и проволоку. Она плавится в пламени горючего газа и несколько улетучивается. Сплавленная платина поглощает O, выделяющийся при окислении. Это сущение происходит и при обыкновенной температуре; особенно этой способностью отличается платиновая чернь или губчатая платина. Первая получается в виде весьма мелкого черного порошка, если раствор хлорной платины, марковать ее содой и сахаром. Губчатая платина получается накапыванием нашатырной платины, в виде весьма пористой массы. Кислоты платина не растворяется; она растворяется только в царской водке, выделяющийся свободный хлор (царская водка). Вследствие этой нерастворимости от кислот, постоянства при накаливании и тупоплавкости, платина служит незаменимым материалом для изготовления химических приборов. Водные щелочи, сернистые и сероуглеродистые газы ее

днения, разлагают платину при красном и белом жаре. С P , As , Si и многими тугоплавкими металлами платина образует легкоплавкие сплавы. Платина образует соединения с кислотами и окислами; в первый она обнаруживает больше основной, во втором больше землистый характер.

Хлорная платина. $PtCl_4$.

Образуется при растворении Pt в царской водке и по испарении раствора получается в виде красноватой кристаллической массы, расплывающейся на воздухе. С хлористым калием и аммонием она образует двойные соли, называемые хлороплатинатами, которые в воде растворяются трудно, поэтому при смешении растворов они выпадают в осадок в виде желтых кристаллических осадков. Такие нерастворимые соли Pt даются с K и Rb , а также с Li , соль же Na растворима. При 200° $PtCl_4$ распадается на $PtCl_2$ и Cl_2 .

Хлористая платина. $PtCl_2$.

Получается при накаливании хлорной платины до 200° в виде зеленого порошка. С хлористым щелочам она образует легко растворимые двойные соли, например $PtCl_2 + 2NaCl$. При нагревании с водными кам она превращается в гидрат закиси платины $Pt(H_2O)_2$.



Конец.

Издатель

Н. В. Галактиков